

УДК 538.91

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ И ИХ СТАБИЛЬНОСТИ В РАСПЛАВЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ МЕТОДОМ ПЕРВОПРИНЦИПНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2023 г. А. А. Юрьев^а, *, М. М. Цымбалист^а, М. А. Самойлова^а, А. А. Хохряков^а^аИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: yurev_anatolii@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.2022 г.

После доработки 09.10.2022 г.

Принята к публикации 20.10.2022 г.

Целью настоящей работы являлась разработка расчетно-теоретической методики детального изучения геометрии и статистических характеристик локальных структурных комплексов сложных жидкостей типа щелочноборатных систем, имеющих тенденцию к образованию объемной борокислородной сетки. Методика отработывалась на примере расплава $30\text{Na}_2\text{O}-70\text{V}_2\text{O}_5$ при $T = 1273$ К. Использовалась первопринципная молекулярная динамика, реализованная в программном коде VASP для суперячейки из 250 атомов. Полученные на каждом шаге координаты ионов использованы для получения статистически значимой информации о детальной структуре расплава. По разработанной для этой цели оригинальной программе были определены парциальные функции радиального распределения атомов и проанализированы все найденные в модели ближайшие координаты вокруг каждого сорта ионов, определены типы и количество устойчивых группировок, длины связей и углы в них. Кроме того, рассчитан критерий тетраэдричности для единиц VO_4 и BV_4 . Базовыми структурными единицами оказались почти правильные треугольники (в них входит ~80% атомов бора) и тетраэдры (~19% атомов бора) с ионом бора в центре и ионами кислорода в вершинах. Эти простые структуры образуют борокислородную сетку связанную общими (мостиковыми) атомами кислорода, причем она включает практически все атомы бора. Обнаружены надструктурные единицы, а именно комбинации из трех и более базовых структур. Например, два треугольника и один тетраэдр, образуют кольца из шести чередующихся атомов бора и кислорода. Кроме того, обнаружено существование колец, которые сформированы из четырех базовых структурных единиц, но они, в отличие от шестиатомных колец, не являются планарными образованиями. Предложенная методика позволяет получать практически любые данные о структурных особенностях систем такого типа, в частности, ответить на важный вопрос о количестве мостиковых и немостиковых атомов кислорода. Оказалось, что мостиковых кислородов в изученной системе примерно 86%. Использованный подход корректно учитывает ковалентную и ионную связи в жидких системах на основе оксидов-сеткообразователей и оксидов-модификаторов, что позволит изучить изменение локальных структурных характеристик в зависимости от концентрации и температуры и объяснить поведение различных физико-химических свойств.

Ключевые слова: щелочноборатный расплав, первопринципная молекулярная динамика, структура ближнего порядка, трех- и четырех-координированные атомы бора, надструктурные единицы, мостиковые и немостиковые атомы кислорода

DOI: 10.31857/S0235010623010115, EDN: HCLEND

ВВЕДЕНИЕ

Щелочноборатные системы используются в металлургии, волоконной оптике и других отраслях. Они представляют большой интерес с фундаментальной точки зрения, так как из-за ковалентных и ионных связей имеют сложную электронную структуру. Большие сложности для теории представляет описание стеклообразования таких структур. В настоящее время принято считать, что в расплавах щелочноборатных систем, по аналогии с аморфными системами, существует объемная борокислородная сетка, состоящая из набора неупорядоченных основных базовых и надструктурных единиц. Эта информация получена в основном путем интерпретации экспериментальных данных по колебательной спектроскопии [1–3], дифракции рентгеновских лучей и нейтронов [4, 5] и ЯМР-спектрам [6]. Основными базовыми единицами принято считать группы BO_3 , представляющие собой почти правильные треугольники, и группы BO_4 , образующие почти правильные тетраэдры с атомом бора в центре. Например, в [2, 3] практически постулируются только эти две базовые координации бора с кислородом и не исследуются другие возможные структуры. Необходимо отметить, что перечисленные базовые единицы имеют заряд, либо нулевой, либо отрицательный. Последний случай соответствует образованию немостиковых кислородов с появлением групп BO_2O^- , к примеру, за счет разрыва звеньев между двумя тригональными группами BO_3 , а также за счет преобразования бора из трех-координированного состояния в четырех-координированное BO_4^- . Кроме указанных простейших базовых групп предполагается существование надструктурных образований, таких как борок-сольные кольца, ди-боратные, три-боратные, пента-боратные группировки и другие [2], в основе которых лежат кольца из шести чередующихся между собой ионов бора и кислорода. В [7] обобщены экспериментальные данные по типам, длинам связей и углам между ними для боратных группировок в кристаллическом состоянии. Имеются также многочисленные измерения физико-химических свойств стеклообразных и жидких щелочноборатных систем, таких как плотность, электропроводность, вязкость и другие [8–12]. Часто эти данные существенно различаются между собой, а в отдельных случаях свойства обнаруживают сложную немонотонную зависимость от концентрации и температуры. Для интерпретации этих зависимостей необходимы сведения о строении боратных систем в зависимости от состава и температуры, количественные оценки которых расходятся у разных авторов, что может быть связано с выбранными моделями и методиками измерений.

Одним из альтернативных подходов изучения щелочноборатных систем в жидком состоянии является метод молекулярной динамики (МД) [13–19]. При использовании классической молекулярной динамики часто используются простые парные потенциалы, содержащие два вклада: кулоновское притяжение и отталкивательный вклад [16–19]. Для учета ковалентности иногда вводят эмпирический межчастичный потенциал, зависящий от углов, но при этом значение нужного угла приходится задавать заранее, как это делается, например, в [13]. Эти ограничения снимаются при использовании первопринципной молекулярной динамики, так как в этом методе силы, действующие на каждый атом, вычисляются путем дифференцирования полной электронной энергии. Для натриевоборатных систем этот метод применялся, например, в [14, 15]. В [14] на основе расчета коэффициентов диффузии интерпретируется зависимость электропроводности от концентрации оксида щелочного металла, а в нашей работе [15] на основе *ab initio* молекулярно-динамических расчетов с использованием программного кода SIESTA сделана попытка интерпретировать электронные спектры натриевоборатных расплавов с добавками РЗМ.

Отметим, что, во-первых, подавляющее число работ, как экспериментальных, так и теоретических, посвящены щелочноборатым стеклам, а исследований расплавов

значительно меньше, в частности отсутствует детальное изучение локальных структур данных расплавов при высоких температурах ($T > 1000$ К), а, во-вторых, мало работ основываются на методе *ab initio* молекулярной динамики. Целью настоящей работы является отработка методики и детальный анализ структуры ближнего порядка щелочноборатных расплавов методом первопринципной МД.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В качестве исследуемой системы была выбран типичный расплав 30% Na_2O –70% B_2O_3 при температуре 1273 К. Первопринципные молекулярно-динамические расчеты проведены с использованием программного кода VASP [20], который считается наиболее точным. Использована кубическая суперячейка, состоящая из 250 атомов, с длиной ребра 14.811 Å, соответствующего экспериментально наблюдаемой плотности, и включающая 137 атомов кислорода, 80 атомов бора и 33 атома натрия, что в наибольшей степени соответствует выбранной концентрации. Никаких других априорных данных о системе, кроме плотности, не использовалось. Шаг по времени был выбран равным 1 фс, проведено 41500 шагов моделирования. В качестве начальных координат атомов была выбрана конфигурация из 250 узлов, полученная методом классической молекулярной динамики путем проведения нескольких сотен тысяч шагов для простой однокомпонентной жидкости с парным сферически симметричным потенциалом. Таким образом, изначально в системе отсутствовали какие-либо выделенные связи и структурные группировки. Атомы кислорода, бора и натрия в начальной конфигурации были случайным образом распределены по этим узлам.

Для расчета электронной структуры в рамках функционала электронной плотности (ФЭП) использовались следующие приближения. Электронно-ионные взаимодействия были описаны псевдопотенциалами проекционных присоединенных волн с валентными электронными конфигурациями $2s^2 2p^1$ для В, $2s^2 2p^4$ для О, и $3s^1$ для Na. Были использованы: формализм PBE для обменно-корреляционного функционала в обобщенном градиентном приближении (GGA), величина энергии обрыва 400 эВ и одна Γ точка в зоне Бриллюэна. Хотя в начальном положении система находится в крайне неравновесном состоянии, она, судя по таким параметрам, как полная энергия, парциальные функции радиального распределения и другим, быстро, за несколько сотен шагов, приближается к равновесному состоянию. Тем не менее, для других параметров, таких как устойчивые локальные структуры, этого недостаточно, например, группировки В–О₂ исчезают после 10000 шагов. Поэтому, для достоверности, выполнено, 41 500 шагов, что соответствует времени 41.5 пс. Все усреднения проводились по последним 20000 шагам моделирования, что обеспечило хорошую статистику. Отметим, что в [15] нами рассчитывалась та же самая система и использовались те же самые начальные условия. Отличия состоят, во-первых, в количестве шагов моделирования (41 500 вместо 1000), во-вторых, в использовании другого программного кода (VASP вместо SIESTA), который зарекомендовал себя как более эффективный. Это позволило провести расчеты достаточно длинной траектории и получить более точные результаты. Типичный вид суперячейки на одном из последних шагов представлен на рис. 1. Можно увидеть сложную сеткообразную структуру и даже отдельные элементы в виде колец, но для получения численных характеристик необходим детальный анализ. Поэтому рассчитанные на каждом шаге координаты атомов использованы для получения статистически значимой информации о структуре расплава с использованием разработанной нами оригинальной программы StatXYZ [21] в следующей последовательности.

На первом этапе для всех шести возможных сочетаний пар атомов В–О, В–В, В–Na, О–О, О–Na, Na–Na были рассчитаны парциальные функции радиального распределения атомов, $g_{ij}(r)$, (ФРРА), которые приведены на рис. 2. Шаг по r был выбран

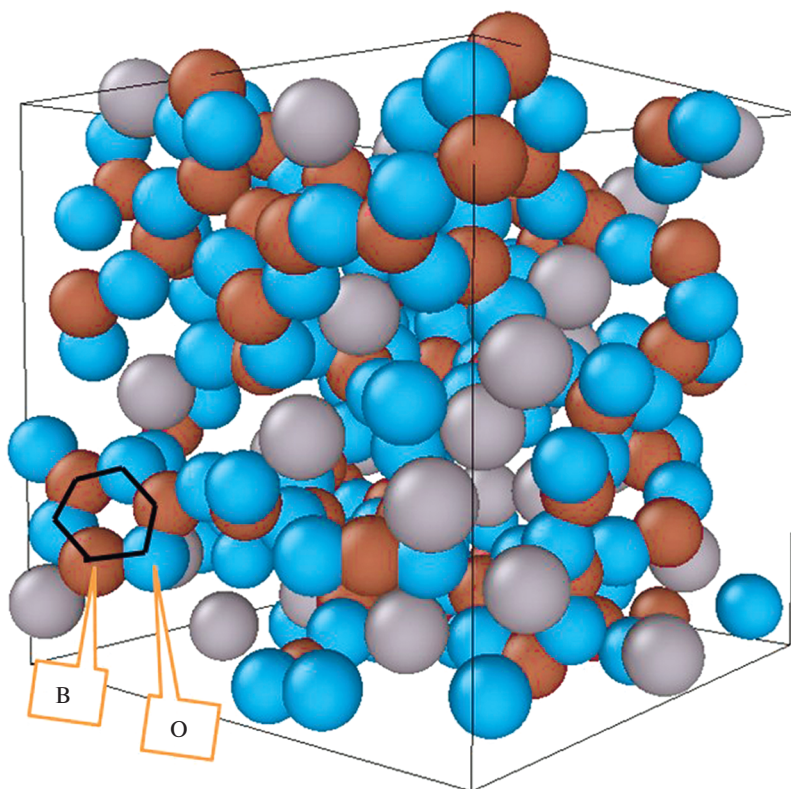


Рис. 1. Общий вид расчетной суперячейки на одном из последних шагов расчета, визуализированный пакетом OVITO. В – коричневые шарики; О – синие шарики; Na – серые шарики (размеры условные).

равным 0.001 длины ребра суперячейки. Выбор начальной конфигурации обусловил равнозначность всех парных корреляций, поэтому все парциальные ФРРА на первых шагах имели примерно одинаковый вид: главный пик имел координату $r = 2.5 \text{ \AA}$ и высоту примерно 2.5. В ходе расчетов положения главных пиков всех парциальных функций для пар, содержащих Na, либо остались на месте, либо сдвинулись в сторону больших расстояний, а высота пиков при этом снизилась. Это позволяет предположить, что корреляции атома Na с остальными элементами наименее значимы. Остальные корреляции, наоборот, усилились. Для пар В–В и О–О значительно выросла высота пика, а для пар В–О изменения максимальны: пик стал гораздо более острым, его положение сдвинулось к значению $r = 1.4 \text{ \AA}$, а высота выросла до 15. Эти данные согласуются с результатами [5], полученными из обработки данных по рассеянию нейтронов на стеклах реверсным методом Монте-Карло. Отличие заключается в том, что парциальная ФРРА для В–О в [5] явно содержит субпик справа от главного, в то время как в нашей работе в районе первого пика получена гладкая функция, имеющая лишь небольшую асимметрию. Возможно, это связано с тем, что в [5] изучалось стекло при низких температурах, а в данной работе исследовался расплав. Вычисленная нами ранее парциальная ФРРА для В–О в [15] достигала высоты около 9, что связано с недостаточным количеством шагов моделирования.

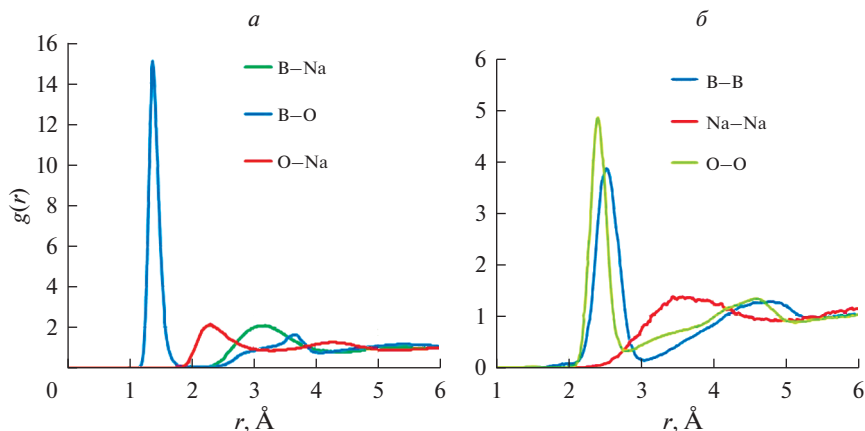


Рис. 2. Рассчитанные парциальные функции радиального распределения атомов, $g_{ij}(r)$, расплава системы $30\text{Na}_2\text{O}-70\text{B}_2\text{O}_3$ при 1273 К. *а)* Для разнородных атомов; *б)* для одинаковых атомов.

ФРРА использованы для определения длин связей между парами атомов, а именно, положение минимума $g_{ij}(r)$ после главного пика мы приняли за границу первой координационной сферы и при дальнейшем анализе использовали как критерий наличия или отсутствия связи между атомами. Эти значения приведены в табл. 1.

Следующая стадия – расчет среднестатистического распределения по количеству связей: для каждого сочетания атомов типа $X-Y$, где $X, Y = \text{B}, \text{O}, \text{Na}$, проводился перебор по всем парам атомов в суперячейке, а наличие/отсутствие связи определялось сравнением расстояний между ними с критериями, приведенными в табл. 1. При этом корректно учитывались случаи связи с атомами, находящимися в соседних суперячейках. Таким образом были выделены все группы XY_n на каждом шаге моделирования. Для каждой рассчитывали их количество, плотности распределения по длине связи $\Delta N/\Delta r$ (количество групп на единичную длину) и по углам между связями $Y-X-Y$, $\Delta N/\Delta \Phi$ (количество групп на единичный угол). Для групп с 3 и 4 связями дополнительно рассчитывалась плотность распределения по сумме углов $\Delta N/\Delta \Phi$ при атоме X . При таком представлении площадь под кривой дает полное количество данных группировок в суперячейке. Кроме суммы углов для проверки близости четырехгранников к правильному тетраэдру использовался критерий “тетраэдричности”, введенный в [22] и усовершенствованный в [23]:

$$q_k = 1 - \frac{3}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \left[\cos \Phi_{ikj} + \frac{1}{3} \right]^2,$$

где Φ_{ikj} – все внутренние углы $Y-X-Y$ в тетраэдрах XY_4 . Если атом находится в центре правильного тетраэдра, вершины которого заняты четырьмя его ближайшими соседями, $\cos \Phi_{ikj} = -1/3$. Таким образом, в структуре, состоящей из идеальных тетраэдров, $q = 1$. Если, наоборот, взаимное расположение атомов случайно, как в идеальном газе,

Таблица 1. Максимальные длины связей для различных пар атомов

Пара атомов	B–O	O–O	B–B	O–Na	B–Na	Na–Na
Предельная длина связи, Å	2.0	2.8	3.0	3.2	4.3	5.0

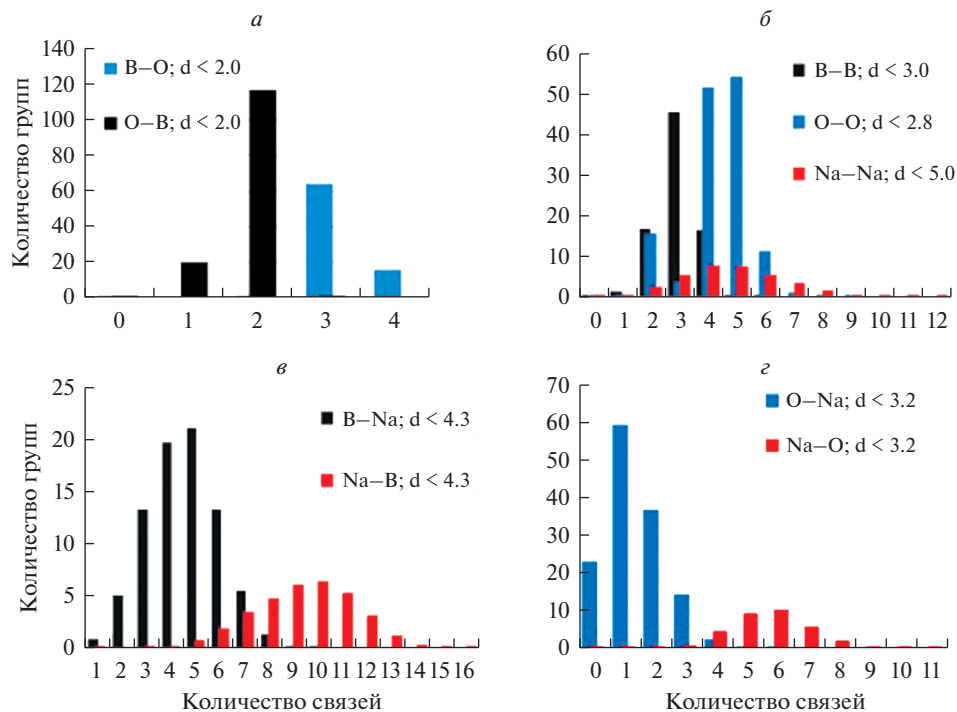


Рис. 3. Все структурные единицы, обнаруженные в модели при 1273 К. а) Количество связей бора и кислорода; б) количество связей между одноименными атомами; в) количество связей В с Na; г) количество связей O с Na.

то шесть углов, связанных с центральным атомом, независимы, и среднее значение параметра q обращается в нуль.

Помимо описанных статистических характеристик, отдельно проводили поиск шести- и восьми-атомных колец, в которых атомы В и О последовательно чередуются, и анализировали их ближайшее окружение. Для каждого атома бора находили все цепочки связей В–О–...–О–В. Затем из них выбирали только те, которые на шестом или восьмом звене возвращаются к первому атому. После этого в каждой выбранной цепочке производили сортировку по номерам атомов с целью исключить пары с одинаковыми номерами, но разным порядком обхода.

Совокупность полученных данных позволила сделать вывод о взаимном расположении и геометрии локальных группировок в системе. Для визуализации пространственной ориентации атомов и их структур использовали открытые версии пакетов OVITO и GeoGebra.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже систематически представлены результаты, полученные по описанной выше методике для нашей модели и проведен их анализ. На рис. 3 показаны количества всех обнаруженных групп XU_n в расплаве $30Na_2O-70V_2O_3$. Хорошо видно, что VO_n и OV_n стремятся образовать вполне определенные группировки, и таких группировок всего по 2 варианта. Бор в основном существует в составе VO_3 (80.2% атомов бора) и VO_4 (19.06% атомов бора) и очень редко (<1%) в 2-х координированных состояниях с кис-

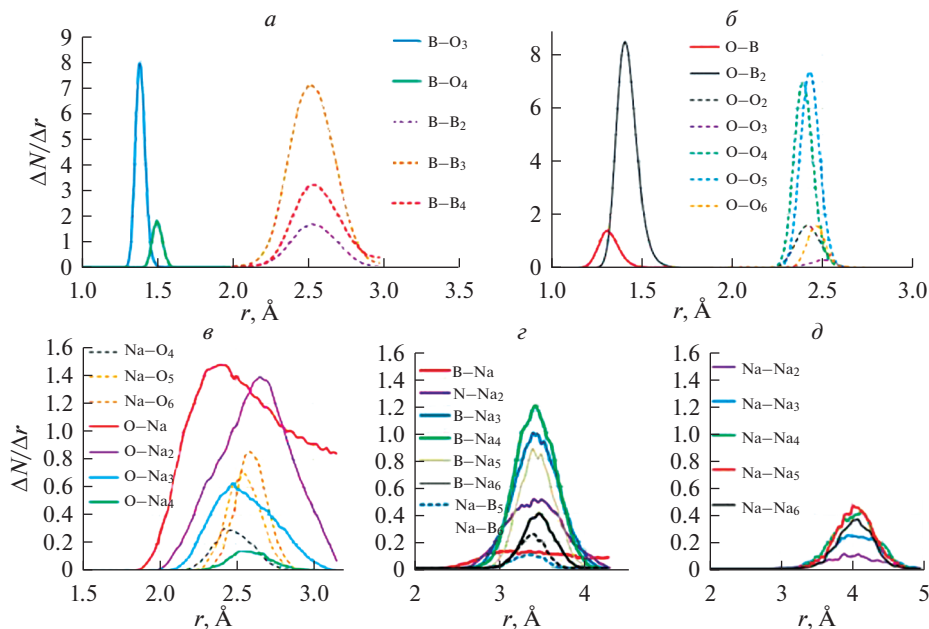


Рис. 4. Функции распределения по длинам связей для всех групп атомов в системе $30\text{Na}_2\text{O}-70\text{B}_2\text{O}_3$ при 1273 К. а) Бор с кислородом и другими атомами бора; б) кислород с бором и другими атомами кислорода; в) натрий с кислородом и кислород с натрием; з) бор с натрием и натрий с бором; д) связи $\text{Na}-\text{Na}$.

лородом и в свободном состоянии. Кислород встречается почти исключительно в 1- и 2-х координированных состояниях с бором, в 14.19 и 85.53% случаев соответственно. Свободный кислород, не связанный с бором, найден в 0.17%, а в группировках OB_3 в 0.30% случаев. Следует учитывать, что связи $\text{B}-\text{O}$ самые короткие (до 2 Å) и это соответствует известным представлениям о строении сетки боратных систем [2, 3]. BO_3 и BO_4 считаются основными базовыми единицами борокислородной сетки в системах $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$.

Менее выражена упорядоченность у групп атомов OO_n и BB_n , хотя вариантов таких групп также немного. Отметим немонотонность изменения количества групп OO_n с ростом n . В отличие от предыдущих случаев, выявленные группы, имеющие атом Na в центре, многовариантны: n меняется в широком диапазоне и распределение имеет один максимум. Ранее такие группы раздельно не рассматривались. Распределения на рис. 3 можно сравнить с аналогичными данными для стекла, полученными в [5]. Имеются существенные отличия: в стекле доли групп BO_4 и OB_3 значительно больше, чем в расплаве, нет минимума в распределении групп OO_n при $n = 3$, а распределение групп BB_n имеет более широкий спектр по n .

На рис. 4 показаны статистические распределения по длинам связей для всех найденных групп. В расчетах диапазон значений длин связи для каждой пары $\text{X}-\text{Y}$ разбивался на сто интервалов. Как и ожидалось, наиболее локализованы распределения у элементов борокислородной сетки: групп BO_n , OB_n , BB_n и OO_n , тогда как распределения всех длин связей с натрием сильно размыто. В базовых единицах BO_3 и BO_4 средние длины связей равны 1.3386 и 1.505 Å и они образуют первую координационную сферу. Во второй координационной сфере с радиусом около 2.5 Å находятся атомы

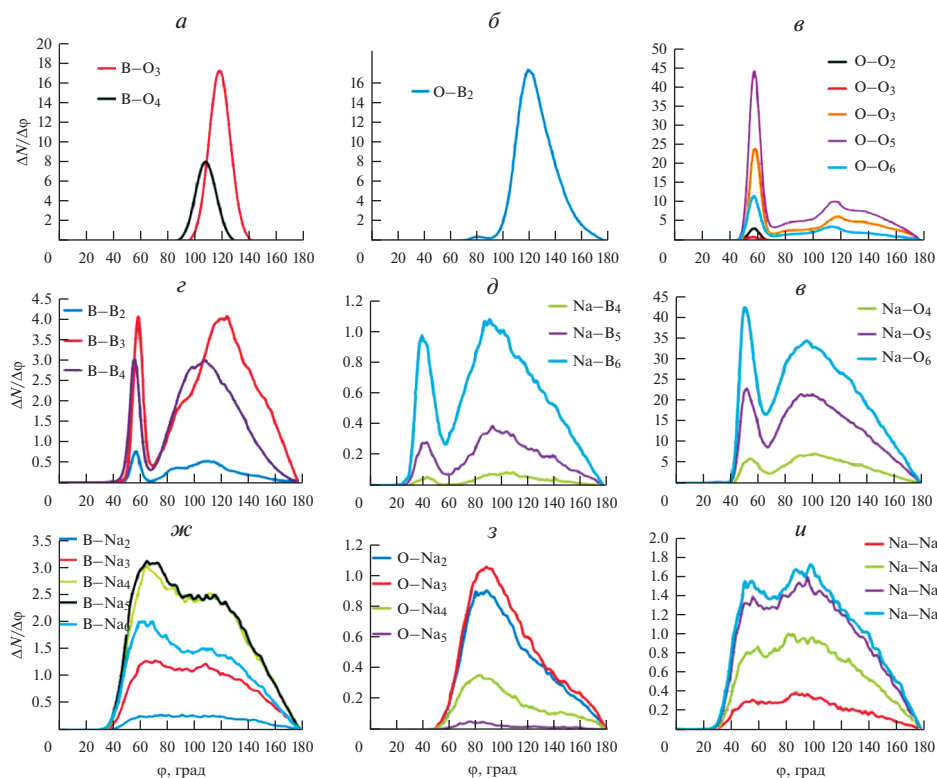


Рис. 5. Функции распределения по углам φ между связями X–Y в группах XY_n .

бора (BB_n), кислорода (OO_n и NaO_n) и натрия (ONa_n). Третья координационная сфера образована атомами натрия (BNa_n и $NaNa_n$) и бора (NaB_n) и имеют размытый максимум в районе 3.5–4 Å. Следующие координационные сферы образованы сложными комбинациями указанных выше групп и не имеют четких максимумов (рис. 1).

На рис. 5 приведены рассчитанные с шагом по углу 2 град функции распределения по углам Y–X–Y между связями в группах XY_n , начиная с $n = 2$. По характеру распределения их можно подразделить на три категории. Первая, характерная для связей бора с кислородом (рис. 2а, 2б), имеет только один пик вблизи 120° (BO_3 и OB_2) или 110° (BO_4). Второй тип углового распределения описывает связи OO_n , BB_n , NaB_n и NaO_n , (рис. 5в–5е). Здесь наблюдается довольно острый пик в области 40°–60° и широкий в остальной части диапазона от 70° до 180°. Третий тип распределения – без выраженных пиков во всем интервале от 40° до 180° – характеризует связи BNa_n , ONa_n и $NaNa_n$, (рис. 5ж–5и).

Наконец, на рис. 6а–6г представлены распределения по суммам углов в группировках XY_n с $n = 3$ и $n = 4$ с шагом по углу 1.1 и 4 град соответственно, и критерий тетраэдричности для двух наиболее интересных с точки зрения суммы углов групп BO_4 и BB_4 (рис. 6д). Эти данные использованы для дополнительного обоснования отнесения группировок к определенным геометрическим формам: планарному треугольнику в случае $n = 3$ и правильному тетраэдру при $n = 4$. Хорошее соответствие найдено для базовых структурных единиц BO_3 и BO_4 . В меньшей степени соответствует треуголь-

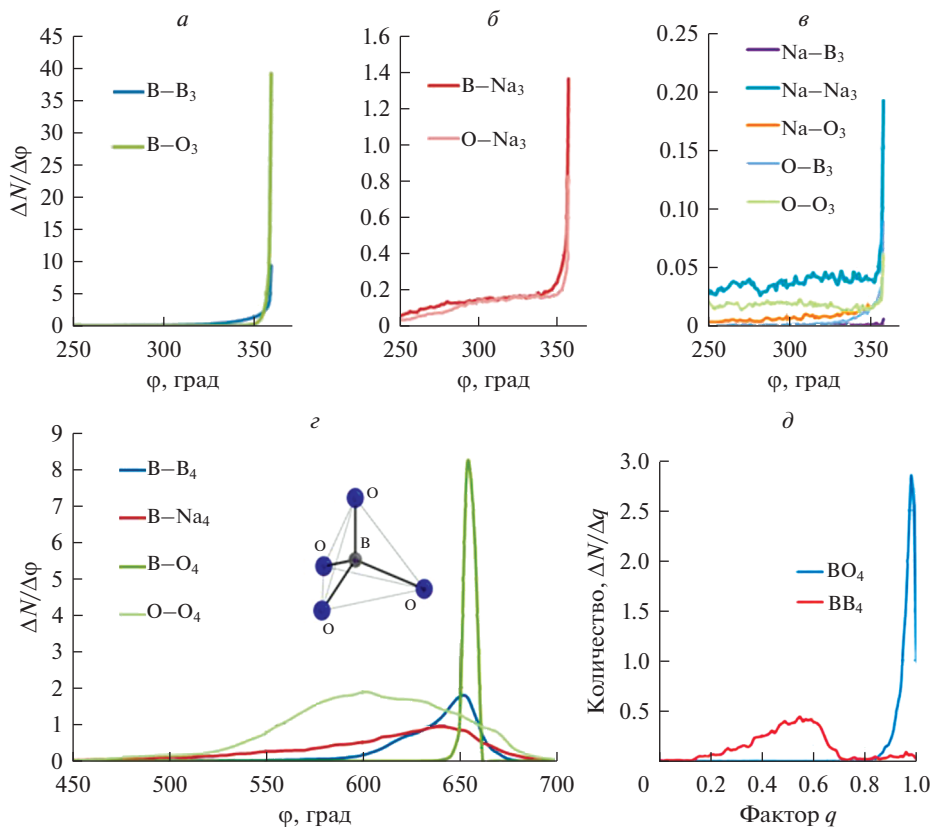


Рис. 6. Функции распределения по суммам углов Φ между связями X–Y, в группах XY_3 (a–в) и XY_4 (г), а также критерий “тетраэдричности” для отдельных групп с четырьмя связями (д).

нику структура BB_3 . Для других групп XY_3 , рис. 6б, 6в, несмотря на схожую форму распределения, максимальные значения $\Delta N/\Delta\Phi$ на полтора-два порядка меньше, т.е. статистически менее значимы.

Типичные схемы формирования элементов борокислородной сетки приведены на рис. 7 и представляют из себя скриншоты фрагментов реальных структур, полученных в пакете VASP на одном из последних расчетных шагов, воспроизведенных в 3D с соблюдением масштаба при помощи пакета GeoGebra. Оказалось, что в общую борокислородную сетку входят практически все атомы бора и кислорода.

В табл. 2 представлены основные численные характеристики приведенных на рисунках статистически значимых распределений. Также приведены значения этих величин из литературных данных [5, 7, 16–19, 24, 25], если таковые имеются, причем, в таблице учтены только концентрации Na_2O , близкие к 30 мол. %. В этих источниках на основании различных экспериментальных данных и результатов расчетов высказываются схожие представления об основных базовых единицах натриево-боратных стекол и расплавов. Чистый B_2O_3 состоит исключительно из трех-координированного бора, т.е. групп BO_3 , планарных треугольников с атомом B в центре. С ростом концентрации Na_2O появляются тетраэдрические структуры BO_4 и их количество растет до концентрации 42 мол. % Na_2O [16]. В отличие от данной работы, в литературе длины

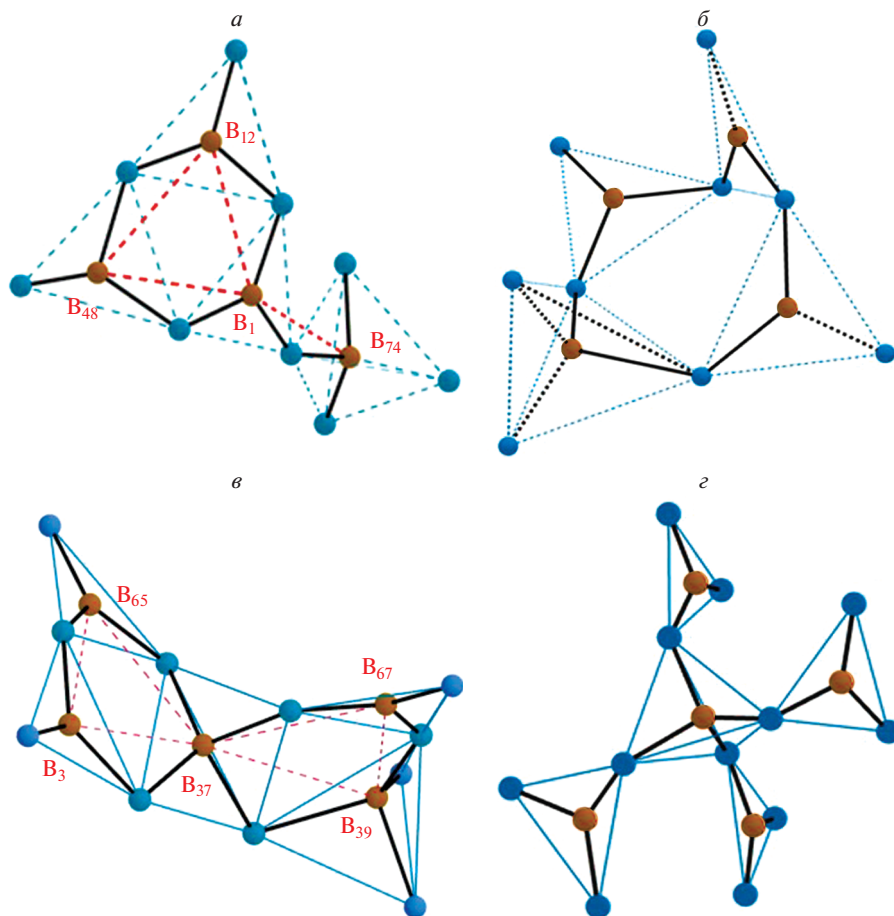


Рис. 7. Визуализация примеров характерных сочетаний базовых структурных единиц на последних шагах расчета *а*) бороксольное кольцо из 6 атомов – образовано тремя треугольниками BO_3 и связанное с тетраэдром BO_4 ; *б*) кольцо из 8 атомов, образованное одним тетраэдром BO_4 и тремя треугольниками BO_3 ; *в*) два 6–атомных кольца – триборатная группа (слева) и ди-триборатная группа (справа), объединенные общим тетраэдром BO_4 ; *з*) фрагмент борокислородной сетки, не включающий кольца, и состоящий из четырех треугольников BO_3 , связанных с тетраэдром BO_4 . В – коричневые шарики; О – синие шарики.

связей и углы между ними оцениваются, как правило, для системы в целом, без разбиения на группы XY_n по параметру n . Кроме того, большая часть приводимых данных относится к стеклообразному состоянию. Несмотря на эти оговорки наши данные хорошо согласуются с литературными, что подтверждает мнение об устойчивости базовых структурных единиц для разных систем.

Рассмотрим более подробно структурные единицы, представленные в табл. 2 и на рис. 2–6, чтобы выделить и охарактеризовать основные устойчивые структурные элементы борокислородной сетки.

BO_3 – одна из двух базовых структурных единиц, причем самая распространенная (80.2% всех BO_n). Она представляет собой планарный треугольник, близкий к правильному, с атомом бора в центре и атомами О в вершинах. В общем случае в пирами-

Таблица 2. Характеристики основных структурных единиц борокислородной сетки по данным статистического анализа координат атомов

XY_n	Доля среди всех XY_n , %	Вероятная длина связи X–Y, Å	Длина связи X–Y, Å, лит. данные	Вероятный угол Y–X–Y	Угол Y–X–Y, лит. данные	Вероятная сумма углов Y–X–Y
B–O ₃	80.2	1.386	1.38 (BO ₃), 1.55 (BO ₄) [5]; 1.33–1.39 (BO ₃) 1.45–1.47 (BO ₄) [7];	119°	<u>Угол O–B–O:</u> 110°, 120° [5] 120° (BO ₃), 110° (BO ₄) [7] 120° (BO ₃), 110° (BO ₄) [16] 119.4° (BO ₃), 109° (BO ₄) [17, 18] 120° (BO ₃), 109.7° (BO ₄) [19] <u>Угол B–O–B:</u> 125° [5] 155° [16]	359°
B–O ₄	19.06	1.505		108°		655°
O–B	14.19	1.317		–		–
O–B ₂	85.53	1.416	1.38 (BO ₃), 1.5 (BO ₄) [16]; 1.38 (BO ₄), 1.52 (BO ₄) [17, 18] 1.48 [19]; 1.40 [24]; 1.43/1.41 (стекло/расплав) [25]	120°		
O–O ₂	11.29	2.426	2.41 [4]; 2.30 [5]; 2.40 [16]; 2.41 [17, 18] 2.4 [25]	58°	60°, 120° [5]	
O–O ₃	2.64	2.497		58°		~358°
O–O ₄	37.60	2.391		58°, 118°		~600°
O–O ₅	39.35	2.426		58°, 116°		–
O–O ₆	8.06	2.461		58°, 114°		–
B–B ₂	20.75	2.525		2.45, 2.70 [5]; 2.78 [16]; 2.41 [24];		58°, 110°
B–B ₃	56.70	2.525		60°, 126°	55°, 120° [5]	359°
B–B ₄	20.34	2.525		58°, 108°		650°

де XY_3 сумма углов Y–X–Y при вершине X всегда меньше 360°. Стремление этой суммы к 360° означает вырождение пирамиды в плоский треугольник с атомом X в центре, что и наблюдаем для BO₃ (рис. 6а), где наиболее вероятная величина равна 359 град. Этим подтверждается планарность всех групп BO₃. А то, что эти треугольники правильные, подтверждает резкий пик (рис. 4а) распределения длин связи B–O в нем. Среднестатистическим сторонам B–O по 1.386 Å и углу O–B–O 119° в треугольнике соответствует средняя длина O–O, равная 2.38 Å, которая коррелирует с длинами связи в структурах OO_n (табл. 2). Отклонение наиболее вероятного угла O–B–O от 120°, а суммы углов от 360° связано с тепловыми колебаниями.

BO₄ – вторая базовая структурная единица, – тетраэдр, близкий к правильному, с атомом B в центре и атомами O в вершинах. Среднестатистическим связям B–O по 1.505 Å соответствует длина O–O, равная 2.4577 Å, которая также коррелирует с длинами связи в группах OO_n. В правильном тетраэдре XY₄, с атомом X в центре углы Y–X–Y составляют 109.47°, а их сумма 656.83°. Для реальных групп BO₄ нами получены очень близкие значения: угол O–B–O равен примерно 108°, а наиболее вероятная сумма шести углов около 655°. Дополнительно, близость четырехгранников BO₄ к правильному тетраэдру подтверждают примерное равенство длин сторон B–O (резкий пик на рис. 4а) и близость критерия “тетраэдричности” к единице (математическое ожидание величины q , приведенной на рис. 6д равно 0.96). Полученная нами концентрация группы BO₄ – 19.1% коррелирует с приводимыми в экспериментальных работах величинами: 14% по спектроскопическим данным [2] и 15 ± 5% по рентгеновским

данным [24]. Отметим, что расстояния В–О в треугольниках существенно (на 8.6%) меньше, чем в тетраэдрах.

Группы **ОВ** и **ОО₂** – рассматриваются вместе, так как соответствуют немостиковому атому кислорода при атоме бора в группе **ВО₃**. НМК, составляющие 14.2% всех атомов кислорода, обнаружены нами только в составе базовых структурных единиц **ВО₃**, а в составе тетраэдров **ВО₄** практически отсутствуют. Спектроскопические данные, приведенные в [3], также свидетельствуют, что при $T = 1273$ К, тетраэдры, содержащие НМК, практически отсутствуют. Поэтому угол В–О–В, на угловом распределении для **ОО₂** имеет только один пик при 58° (рис. 5*в*). Естественно предположить, что количество групп **ОВ** должно быть равно количеству групп **ОО₂**, но последних меньше (11.3%). Это объясняется тем, что к НМК в треугольниках могут приближаться другие базовые структуры, не связанные с ним через атомы бора, но создающие дополнительные связи О–О.

Группа **ОВ₂** охватывает 85.5% всех атомов кислорода. Она соответствует мостиковому кислороду (МК), связывающему атомы бора – центры двух базовых структурных единиц. Если оба В принадлежат планарным треугольникам **ВО₃**, то при наиболее вероятном угле В–О–В, равном 120° (рис. 5*б*), длина связи В–В должна составить 2.40 Å, в случае двух тетраэдров В–О₄ получаем длину связи В–В, равную 2.61 Å, а в смешанном случае величину около 2.50 Å. Эти величины отлично коррелируют с длинами в группах **ВВ_n**. В свою очередь, попавшая в статистику для **ОВ₂** длина 1.416 Å – это комбинация длин 1.386 (группы **ВО₃**) и 1.505 Å (группы **ВО₄**). Укажем также, что из-за несимметричного взаимодействия немостиковая связь О–В (1.317 Å) еще короче, чем средняя в треугольниках **ВО₃**.

Таким образом, связями бора с кислородом формируются базовые структурные единицы расплава: **ВО₃** и **ВО₄**, представляющие собой правильные треугольники и тетраэдры. Углы О–В–О сформированы лучами из центра треугольника или тетраэдра в вершины, а углы В–О–В находятся при мостиковом кислороде, связывающим два треугольника **ВО₃**, два тетраэдра **ВО₄**, либо тетраэдр с треугольником.

Группа **ОО₃** – малочисленна (2.6%). Она могла бы реализоваться как НМК в вершине тетраэдра **ВО₄**, но, как указано выше, такие случаи практически не встречаются. Как правило, группы **ОО₃** образуются немостиковыми кислородами, принадлежащими **ВО₃**, к которым приблизился на расстояние меньше 2.8 Å еще один кислород от соседней базовой единицы. Соответственно, на угловом распределении только 1 пик, соответствующий внутренним углам в треугольнике. К нему относятся примерно 15% углов, а остальные углы распределены в диапазоне 70° – 180° .

ОО₄. Таких групп среди **ОО_n** – максимальное количество. Группа **ОО₄** складывается вокруг мостикового атома кислорода, общего для двух треугольников **ВО₃**. Вокруг него связи О–В образуют 2 “внутренних” угла треугольников, близких к 60° и 4 “внешних” угла (между сторонами разных треугольников), формирующих на угловом распределении широкий пик около 120° (рис. 5*в*). Острому пику принадлежит 38.3% углов.

ОО₅ формируется вокруг атома кислорода, общего для двух разных базовых единиц – треугольника **ВО₃** и тетраэдра **ВО₄**. В этом случае имеется 4 “внутренних” угла $\sim 60^\circ$ плюс 6 “внешних” углов в диапазоне от 70° до 180° . Соответственно на угловом распределении 2 пика (острому пику принадлежит 42.42% углов).

Структур **ОО₅** и **ОО₄** наибольшее количество среди **ОО_n**.

ОО₆ соответствует атому кислорода, связывающему два тетраэдра **ВО₄**. Здесь присутствуют 6 “внутренних” углов $\sim 60^\circ$ и 9 “внешних” углов от 70° до 180° . Отсюда также два пика на угловом распределении: острому пику принадлежит 38.95% углов. Эта

группа встречается относительно редко (8% групп OO_n) из-за малого количества связанных тетраэдров.

Таким образом, для всех групп OO_n острый пик отражает внутренние углы базовых структурных единиц, остальное – углы между ребрами разных треугольников и тетраэдров, связанных мостиковым кислородом.

ВВ₂ – эта группа образуется, в основном, атомом бора в центре треугольника VO_3 , имеющего один НМК, в силу чего теряется связь с третьим атомом бора. Таких групп 20.75% среди всех $ВВ_n$. Острому пику на угловом распределении принадлежит незначительная доля углов (19.5%).

ВВ₃ – самая массовая группа среди $ВВ_n$ (56.7%). Формируется вокруг атома бора в центре треугольника VO_3 , связанного общими кислородами с 3 другими базовыми единицами: треугольниками VO_3 или тетраэдрами VO_4 . Острому пику на угловом распределении принадлежит 13.7% групп. На рис. 7а приведен пример группы $ВВ_3$ вокруг атома “В₁” (выделена красными линиями). Видно, что угол “В₄₈–В₁–В₁₂” близок к 60°, а углы “В₁₂–В₁–В₇₄” и “В₄₈–В₁–В₇₄” ~ 120°.

ВВ₄ – группа с атомом бора в центре тетраэдра, связанного с 4 другими базовыми единицами: треугольниками VO_3 или тетраэдрами VO_4 . Количество таких группировок (20.3%) практически совпадает с долей тетраэдров, что еще раз подтверждает отсутствие в тетраэдрах немостиковых кислородов. Острому пику на угловом распределении принадлежит 15.7% углов. На рис. 7в приведен пример группы $ВВ_4$ вокруг атома “В₃₇” (выделена красными линиями). Здесь углы “В₃–В₃₇–В₆₅” и “В₃₉–В₃₇–В₆₇” близки к 60°, а все прочие углы “В–В–В” при атоме “В₃₇” – тупые.

Для групп $ВВ_4$ был также рассчитан критерий “тетраэдричности”, но его значение оказалось много меньше единицы (рис. 6д), что не позволяет считать их правильными тетраэдрами, хотя распределение по сумме углов имеет небольшой пик вблизи 650°.

Острый пик вблизи 60° на угловых распределениях во всех группах $ВВ_n$ объясняется склонностью базовых структурных единиц VO_3 и VO_4 связываться в шестиатомные кольца. Если центральный в группе $ВВ_n$ атом бора окружен не связанными друг с другом треугольниками и тетраэдрами, как, например, на рис. 7г, то углы В–В–В случайны и, как правило, тупые. Если же эти группы формируют кольцо, то принадлежащие этому кольцу связи В–В образуют треугольник, близкий к правильному, как, например, на рис. 7а, 7в, что и приводит к углам близким к 60°.

В работе подробно проанализированы группы XY_n до $n = 6$ и этого достаточно для всех компонентов борокислородной сетки, но недостаточно для групп, содержащих Na.

Ионы натрия кластеризуются в сетке рядом с НМК и полиэдрами VO_4^- и образуют сложные группировки с большими координационными числами n (для бора от 5 до 13, а для кислорода от 4 до 8), как видно из рис. 3. В группах NaB_n и NaO_n предпочтительные углы в 40°–44° указывают на то, что атом натрия встраивается в борокислородную сетку с соблюдением некоторой упорядоченности относительно бора и кислорода. Из данных по ИК-спектроскопии [26] известно, что ионы натрия в стеклах занимают две позиции, одну первичную (близкую к кристаллографической) и вторичную, с наиболее вероятным координационным числом 5.5. В расплавах возможно увеличение числа позиций ионов натрия. Вокруг каждого Na имеются пары атомов кислорода или бора с характерными длинами связей, которые и образуют указанные выше предпочтительные острые углы, причем атомы кислорода ближе к натрию и поэтому угол O–Na–O менее острый, чем В–Na–В. Отметим, что группы ONa_n имеют небольшое число возможных вариантов (в основном $n = 1, 2, 3$), при этом максимум приходится на $n = 1$, что связано с тем, что оксид натрия отдает часть кислородов в борокислородную сетку, образуя тетраэдры.

В угловых распределениях BNa_n , ONa_n и NaNa_n никаких элементов упорядоченности не наблюдается (рис. 5ж–5и). По-видимому, все комплексы, не входящие в борокислородную сетку, являются неустойчивыми. Об этом свидетельствует большое количество возможных группировок и сильно размытые распределения длин связей и особенно углов между ними.

Базовые структурные единицы BO_3 и BO_4 склонны объединяться в надструктурные образования, например кольцевые структуры на основе B_3O_3 и B_4O_4 . Это иллюстрирует рис. 7.

В ячейке постоянно присутствуют шестиатомные кольца (их в среднем 11.2 шт., т.е. в них находится около 40% атомов бора) и 3–4 восьмиатомных кольца. Причем, однажды сформировавшееся кольцо, стремится сохранить в себе составляющие его атомы. Атомы шестичленных колец незначительно отклоняются от общей плоскости.

Разное соотношение единиц BO_3 и BO_4 в кольцевых группах формируют разные типы полиборатных групп на основе B_3O_3 [2]. В нашей модели обнаружены борокосольные, триборатные, ди-триборатные, ди-пентаборатные группы. Восьмиатомные кольцевые структуры, в отличие от шестиатомных, имеют сложные пространственные формы и не стремятся выстроиться в одной плоскости. Вероятно, в сложной борокислородной сетке можно обнаружить и более длинные замкнутые цепочки B_nO_n , но они не образуют единообразные фигуры и вряд ли могут считаться структурными единицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое изучение локальных структурных комплексов в расплаве состава $30\text{Na}_2\text{O}-70\text{B}_2\text{O}_3$ при $T = 1273$ К. Для получения достаточно длинных траекторий движения атомов использовалась первопринципная молекулярная динамика, а геометрические характеристики ближайших окружений для каждого атома и их статистика по всем шагам моделирования рассчитывались с помощью оригинальной программы. В отличие от других работ, где, как правило, рассматривались интегральные характеристики и использовался метод классической молекулярной динамики, нами были рассмотрены все возможные ближайшие координации и для каждой вычислены средние длины связей, углы между ними и другие характеристики, которые представлены в таблицах.

Показано, что, введение оксида натрия в борный ангидрид модифицирует борокислородную сетку, в которую по-прежнему входят практически все атомы бора. Часть тригональных единиц BO_3 , составляющих сетку чистого расплава B_2O_3 , преобразуются в полиэдры BO_4 . Эти две группы являются основными стабильными группировками в жидкости, причем первые представляют собой планарные треугольники (80.20% атомов В), а вторые – правильные тетраэдры (19.06% атомов В) с атомами бора в центре. Это подтверждается полученными острыми пиками распределений для длин связей В–О, углов О–В–О, сумм этих углов (в треугольниках они близки к 360° , а в тетраэдрах – к 657°) и критерием “тетраэдричности”, очень близким к единице.

Их сочетания формируют более сложные надструктурные единицы на основе колец из 6 и 8 чередующихся между собой атомов бора и кислорода (борокосольные кольца, триборатные, ди-триборатные и более сложные кольцевые группы), в которые входит более половины атомов В.

Доля мостиковых атомов кислорода в системе составляет примерно 85.5%, а доля НМК около 14.2%, причем практически все немостиковые атомы кислорода входят в базовые единицы BO_2O^- .

Полученные нами геометрические параметры борокислородной сетки расплава хорошо коррелируют с литературными данными, но являются более детализированными

ми. Разработанная методика позволяет без использования каких-либо эмпирических данных получать труднодоступную экспериментально информацию о локальных структурах в щелочно-боратных системах. Кроме того, что такая информация имеет самостоятельную ценность, она позволит в дальнейшем интерпретировать концентрационные и температурные зависимости различных физико-химических свойств этих систем. Именно в этом направлении работа будет продолжена.

Расчеты были проведены на суперкомпьютере “Уран” ИММ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krogh-Moe J. // *Phys. Chem. Glasses* 1969. **6**. 2. P. 46–54.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(69\)90025-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(69)90025-8)
2. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. // *J. Non-Crystalline Solids*. 2003. **321**. P. 147–156.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00159-5)
3. Osipov A.A., Osipova L.M. // *GlassPhys. Chem.* 2009. **35**. P. 121–131.
<https://doi.org/10.1134/S1087659609020011>
4. Handa K., Kita Y., Kohara S. // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 1999. **60**. P. 1465–1471.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00143-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00143-2)
5. Fábrián M., Sváb E., Proffén T., Veress E. // *J. Non-Crystalline Solids* 2010. **356**. P. 441–446.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.12.013>
6. Guillaume F., Charpentier T., Seitsonen A.P., Takada A., Lazzeri M., Cormier L., Calas G., Mauri F. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. **101**. 065504.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.065504>
7. Бубнова Р.С., Филатов С.К. *Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов*. Санкт-Петербург: Наука, 2008.
8. Kaiura G.H., Toguri J.M. The viscosity and structure of sodium borate melts // *Physics and chemistry of glasses* // *Phys and Chem Glasses*. 1976. **17**. № 3. P. 62–69.
9. Shartsis L., Capps W., and Spinner S. Viscosity and electrical resistivity of molten alkali borates // *J. Am. Cer. Soc.* 1953. **36**. № 2. P. 35–43.
10. Claes P., Coq J.L., Glibert J. // *Electrochimica Acta*. 1988. **33**. P. 347–352.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)85027-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)85027-8)
11. Melchakov S.Y., Khokhryakov A.A., Samoilova M.A., Ryabov V.V., Yagodin D.A. // *Glass. Phys. Chem.* 2022. **48**. № 3. P. 174–179.
<https://doi.org/10.1134/S1087659622030063>
12. Khokhryakov A.A., Melchakov S.Y., Samoilova M. A., Ryabov V. V. // *Inorganic materials*. 2022. **58**. № 5. P. 538–543.
<https://doi.org/10.1134/S0020168522050053>
13. Cristos-Platon E., Varsamis // *Phys. Rev B*. 2002. **65**. P. 104203–104217.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104203>
14. Ohkubo T., Takahiro O., Tsuchida E., Gobet M., Sarou-Kanian V., Bessada C., Yasuhiko I. // *J. Phys. Chem. B*. 2013. **117**. P. 5668–5674.
<https://doi.org/10.1021/jp312486m>
15. Yuryev A.A., Samoylova M.A. // *J. Structural Chemistry*. 2020. **61**. 5. P. 681–687.
<https://doi.org/10.1134/S0022476620050029>
16. Xu Q., Kawamura K., Yokokawa T. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1988. **104**. P. 261–272.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90397-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90397-3)
17. Kita Y., Misawa M., Umesaki N., Kirihara T., Fukunaga T., Iida T. *ISIJ International*. 1993. **33**. № 1. P. 188–194.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.33.188>
18. Umesaki N., Kita Y., Kirihara T., Iida T., Fukunaga T., Misawa M. // *J. Non-Crystalline Solids*. 1994. **177**. P. 200–207.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90531-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90531-2)
19. Pooja S., Pente A.A., Mandar D.S., Chowdhri I.A., Sharma K., Goswami M. Kalsanka T.S., Sadhana M. // *J. Phys. Chem. B*. 2019. **123**. P. 6290–6302.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03026>
20. Kresse G., Furthmuller J. // *Phys. Rev. B. American Physical Society*. 1996. **54**. P. 11169–11186.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
21. Цымбалист М.М., Юрьев А.А. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020618833 программа для ЭВМ “StatXYZ”.
22. Errington J.R., Debenedetti P.G. // *Nature*. 2001. **409**. P. 318–321.
<https://doi.org/10.1038/35053024>

23. Kumar P., Buldyrev S.V., Stanley H. E. PNAS. 2009. **106**. № 52. P. 22130–22134. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0911094106
24. Alderman O.L.G. // J. Phys. Chem. C. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10277>
25. Majérus O., Cormier L., Calas G., Beuneu B. // Phys. Rev. B. 2003. **67**. P. 024210–024217. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.024210>
26. Kamitsos E.I., Chyssikos G.D. Solid State Ionics 1998. **105**. P. 75–85. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00451-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00451-7)

USING AB INITIO DATA OF MOLECULAR DYNAMICS TO ANALYZE STRUCTURAL UNITS AND THEIR STABILITY IN BORON-OXYGEN NETWORK OF MELT $B_2O_3-Na_2O$

A. A. Yuryev¹, M. M. Tsymbalist¹, M. A. Samoylova¹, A. A. Khokhryakov¹

¹*Institute of metallurgy, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

The aim of this work was to develop a computational-theoretical method for a detailed study of the geometry and statistical characteristics of local structural groups of complex liquids such as alkaline borate systems, tending to form a bulk boron-oxygen network. The technique was worked out a melt $30Na_2O-70B_2O_3$ as an example at $T = 1273$ K. Ab initio molecular dynamics was used, implemented in the VASP program code for a supercell consisting of 250 atoms. The ion coordinates obtained at each step were used to obtain statistically significant information about the detailed structure of the melt. Using the original program developed for this purpose, we determined the partial radial distribution functions of the of atoms and analyzed all the closest coordinations found in the model around each type of ions, also the types and number of stable groups, bond lengths and angles in them. In addition, the tetrahedrality criterion for units BO_4 and BB_4 were defined. Almost regular triangles (~80% of boron atoms) and tetrahedra (~19% of boron atoms) with a boron ion in the center and oxygen ions at the vertices proved to be the basic structural units. These simple structures form a boron-oxygen network connected by common (bridging) oxygen atoms. This network includes almost all boron atoms. Superstructural units, namely combinations of three or more basic structures have been found. For example, two triangles and one tetrahedron are forming rings of six alternating boron and oxygen atoms. Besides, the existence of rings that are formed from four basic structural units were discovered, but they in contrast to six-atom rings, are not planar formations. The proposed technique allows to obtain almost any details on the structural features of systems of this type, in particular, to answer the important question about the number of bridging and non-bridging oxygen atoms. It turned out that there are approximately 86% of bridging oxygens in studied system. The approach used considers correctly covalent and ionic bonds in liquid systems based on network-forming oxides and modifier-oxides. That will make possible to study the change in local structural characteristics and its dependence on concentration and temperature explaining the behavior of various physico-chemical properties.

Keywords: alkali-borate melt, ab initio molecular dynamics, short-range order structure, three- and four-coordinated boron atoms, superstructural units, bridging and non-bridging oxygen atoms

REFERENCES

1. Krogh-Moe J. // Phys. Chem. Glasses 1969. **6**. 2. P. 46–54. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(69\)90025-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(69)90025-8)
2. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. // J. Non-Crystalline Solids. 2003. **321**. P. 147–156. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00159-5)
3. Osipov A.A., Osipova L.M. // GlassPhys. Chem. 2009. **35**. P. 121–131. <https://doi.org/10.1134/S1087659609020011>
4. Handa K., Kita Y., Kohara S. // J. Physics and Chemistry of Solids. 1999. **60**. P. 1465–1471. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00143-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00143-2)

5. Fábrián M., Sváb E., Proffen T., Veress E. // *J. Non-Crystalline Solids* 2010. **356**. P. 441–446. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.12.013>
6. Guillaume F., Charpentier T., Seitsonen A. P., Takada A., Lazzeri M., Cormier L., Calas G., Mauri F. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. **101**. 065504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.065504>
7. Bubnova R.S., Filatov S. K. *Vysokotemperaturnaya kristallohimiya boratov i borosilikatov*. [High-temperature Crystal Chemistry of Borates and borosilicates]. Saint-Petersburg: Nauka, 2008. [In Russian].
8. Kaiura G.H., Toguri J.M. The viscosity and structure of sodium borate melts // *Physics and chemistry of glasses // Phys and Chem Glasses*. 1976. **17**. № 3. P. 62–69.
9. Shartsis L., Capps W., Spinner S. Viscosity and electrical resistivity of molten alkali borates // *J. Am. Cer. Soc.* 1953. **36**. № 2. P. 35–43.
10. Claes P., Coq J.L., Glibert J. // *Electrochimica Acta*. 1988. **33**. P. 347–352. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)85027-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)85027-8)
11. Melchakov S.Y., Khokhryakov A.A., SamoiloVA M.A., Ryabov V.V., Yagodin D.A. // *Glass. Phys. Chem.* 2022. **48**. № 3. P. 174–179. <https://doi.org/10.1134/S1087659622030063>
12. Khokhryakov A.A., Melchakov S.Y., SamoiloVA M.A., Ryabov V.V. // *Inorganic materials*. 2022. **58**. № 5. P. 538–543. <https://doi.org/10.1134/S0020168522050053>
13. Cristos-Platon E., Varsamis // *Phys. Rev B*. 2002. **65**. P. 104203–104217. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104203>
14. Ohkubo T., Takahiro O., Tsuchida E., Gobet M., Sarou-Kanian V., Bessada C., Yasuhiko I. // *J. Phys. Chem. B*. 2013. **117**. P. 5668–5674. <https://doi.org/10.1021/jp312486m>
15. Yuryev A.A., SamoyloVA M.A. // *J. Structural Chemistry*. 2020. **61**. 5. P. 681–687. <https://doi.org/10.1134/S0022476620050029>
16. Xu Q., Kawamura K., Yokokawa T. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1988. **104**. P. 261–272. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90397-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90397-3)
17. Kita Y., Misawa M., Umesaki N., Kirihara T., Fukunaga T., Iida T. *ISIJ International*. 1993. **33**. № 1. P. 188–194. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.33.188>
18. Umesaki N., Kita Y., Kirihara T., Iida T., Fukunaga T., Misawa M. // *J. Non-Crystalline Solids*. 1994. **177**. P. 200–207. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90531-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90531-2)
19. Pooja S., Pente A.A., Mandar D.S., Chowdhri I.A., Sharma K., Goswami M., Kalsanka T.S., Sadhana M. // *J. Phys. Chem. B*. 2019. **123**. P. 6290–6302. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03026>
20. Kresse G., Furthmuller J. // *Phys. Rev. B. American Physical Society*. 1996. **54**. P. 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
21. Tsymbalist M.M., Yuryev A.A. Svidetel'stvo o gosudarstvennoj registracii programmy dlya EVM № 2020618 833 programma dlya EVM "StatXYZ". [Certificate of state registration of the computer program No. 2020618833 computer program "StatXYZ"]. [In Russian].
22. Errington J.R., Debenedetti P.G. // *Nature*. 2001. **409**. P. 318–321. <https://doi.org/10.1038/35053024>
23. Kumar P., Buldyrev S.V., Stanley H.E. *PNAS*. 2009. **106**. № 52. P. 22130–22134. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0911094106
24. Alderman O.L.G. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10277>
25. Majérus O., Cormier L., Calas G., Beuneu B. // *Phys. Rev. B*. 2003. **67**. P. 024210–024217. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.024210>
26. Kamitsos E.I., Chyssikos G.D. *Solid State Ionics* 1998. **105**. P. 75–85. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00451-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00451-7)