



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

**Факультет компьютерных наук
Департамент программной инженерии**

**Программа определения границ растворимости
твердых растворов в зависимости от температуры**
**Application for Determining the Solubility Limits of Solid Solutions Depending
on Temperature**

Выполнил студент группы БПИ173

Кожакин Кирилл Геннадьевич

Научный руководитель:

Профессор департамента программной
инженерии, д. т. н.

Подбельский Вадим Валериевич

ПЛАН ДОКЛАДА

1. Актуальность работы
2. Цель работы
3. Задачи работы
4. «Интерактивная таблица Менделеева»
5. Алгоритмы и методы решения задач
6. Результаты
7. Дальнейшее развитие
8. Список используемых источников

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Современное научное и прикладное материаловедение требует создания как новых материалов, обладающих необходимым сочетанием функциональных свойств, так и оптимизации свойств известных соединений, уже зарекомендовавших себя на практике, с возможностью последующего управления ими с помощью внешних или внутренних воздействий.

Для ускорения процесса получения материалов, обоснования возможности реализации твердых растворов с нужными составами и конкретизации температурного режима требуется соответствующее программное обеспечение. Основой для создания такого обеспечения должны служить: уже существующие известные аналитические расчетные формулы; значения структурных параметров; табличные эмпирические коэффициенты.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Создание программного продукта для определения границ твердых растворов замещения с изовалентными компонентами, доступной для работы с ней широкого круга исследователей, и проверка его работоспособности на примере известных систем с уточнением вводимых параметров.

ЗАДАЧИ РАБОТЫ

1. Создать возможность построения термодинамической функции смешения ΔH_{sm} и купола распада на основе данных из «Интерактивной таблицы Менделеева»;
2. Создать возможность проводить оценку чувствительности функции ΔH_{sm} к изменению некоторых коэффициентов;
3. Разработать метод приближения расчетных термодинамических величин к экспериментальным данным;
4. Создать возможность построения графиков свободной энергии Гиббса (ΔG_{CM});
5. Проверить работоспособность разработанного приложения на системах NaCl-AgCl и TiO_2-SnO_2 : расчет купола распада твердых растворов и $T_{кр}$, функции смешения ΔH_{CM} , свободной энергии Гиббса ΔG_{CM} ;

ИНТЕРАКТИВНАЯ ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА

Таблица Менделеева																			
Работа с соединением				Работа с системой соединений												Справка			
Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa			Iб	IIб	IIIб	IVб	Vб	VIб	VIIб	VIIIб		
																H	He		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	**Ac															I газ		
T-Металлы												B1-Металлы			B2-Металлы				
*Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	R-Лантаноиды					
**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	-	TR-Актиноиды					

ИНТЕРАКТИВНАЯ ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА

Свойства элемента Ti

Радиус атома, R(a)	Радиус металла, R(m)	Формальный заряд, ФЗ	Координационное числ	Радиус иона, R(i)	Электроотрицательность
		4	4	0,41	1,5
		4	6	0,61	1,5

Можно добавлять/изменять свойства химического элемента таблицы Менделеева, например: Ti.

Редактировать таблицу

ИНТЕРАКТИВНАЯ ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА

Таблица системы NaCl-AgCl

X, x	$R = x \cdot R(\text{Na}) + (1 - x) \cdot R(\text{AgCl})$	$dR/R = \text{abs}(R(\text{Na}) - R(\text{AgCl})) \cdot x$	$dS_{\text{конф}} = -1,98716 \cdot \ln(x)$	$dS_{\text{кол}} = x \cdot (1 - x) \cdot 2,725 \cdot \ln(x)$	$d_e = \text{abs}(e(\text{NaCl}) - e(\text{AgCl})) \cdot x$	$dS = dS_{\text{конф}} + dS_{\text{кол}}$	$dH = x \cdot (1 - x) \cdot 332$
1	2,8300	0,0459	0,0000	0,0000	0,0610	0,0000	0,0000
0,9	2,8430	0,0457	0,0006	0,0113	0,0610	0,0119	0,1359
0,8	2,8560	0,0455	0,0010	0,0200	0,0610	0,0210	0,2400
0,7	2,8690	0,0453	0,0012	0,0263	0,0610	0,0275	0,3129
0,6	2,8820	0,0451	0,0013	0,0300	0,0610	0,0313	0,3553
0,5	2,8950	0,0449	0,0014	0,0313	0,0610	0,0327	0,3676
0,4	2,9080	0,0447	0,0013	0,0300	0,0610	0,0313	0,3505
0,3	2,9210	0,0445	0,0012	0,0263	0,0610	0,0275	0,3047
0,2	2,9340	0,0443	0,0010	0,0200	0,0610	0,0210	0,2306
0,1	2,9470	0,0441	0,0006	0,0113	0,0610	0,0119	0,1288
0	2,9600	0,0439	0,0000	0,0000	0,0610	0,0000	0,0000

Редактировать таблицу

Купол распада

Можно добавлять/изменять кристаллохимические свойства бинарной системы соединений, например: NaCl-AgCl.

Равновесное состояние изоморфной смеси определяется стремлением к минимуму свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}}$$

$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{конф.}} + \Delta S_{\text{кол}} = -kN(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + 2.7250 x_1 x_2 (\Delta R/R_{\text{min}})$
где $\Delta S_{\text{конф.}}$ и $\Delta S_{\text{кол}}$ конфигурационная и колебательная энтропия,
 kN - универсальная газовая постоянная, x_1 и x_2 – содержание
компонентов в системе: $x_1 + x_2 = 1$.

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 [(332A/R)\Delta\varepsilon^2 + cmnz_A z_X (\Delta R/R)^2]$$

где *размерный фактор*:

$$R = x_1 R_1 + x_2 R_2 + R_{\text{общ}}$$

структурный фактор:

Константа Маделунга(A), сумма формульных коэффициентов в компонентах(m), координационное число(n);

фактор химической связи:

Формальные заряды катиона(z_A) и аниона (z_X) в компонентах системы, эмпирический коэффициент(c), зависящий от степени ионности системы(ε). Величина степени ионности оценивается по формуле:

$$\varepsilon_j = 1 - z_j/n_j \times \exp(-\Delta\chi^2 \times 0.25)$$

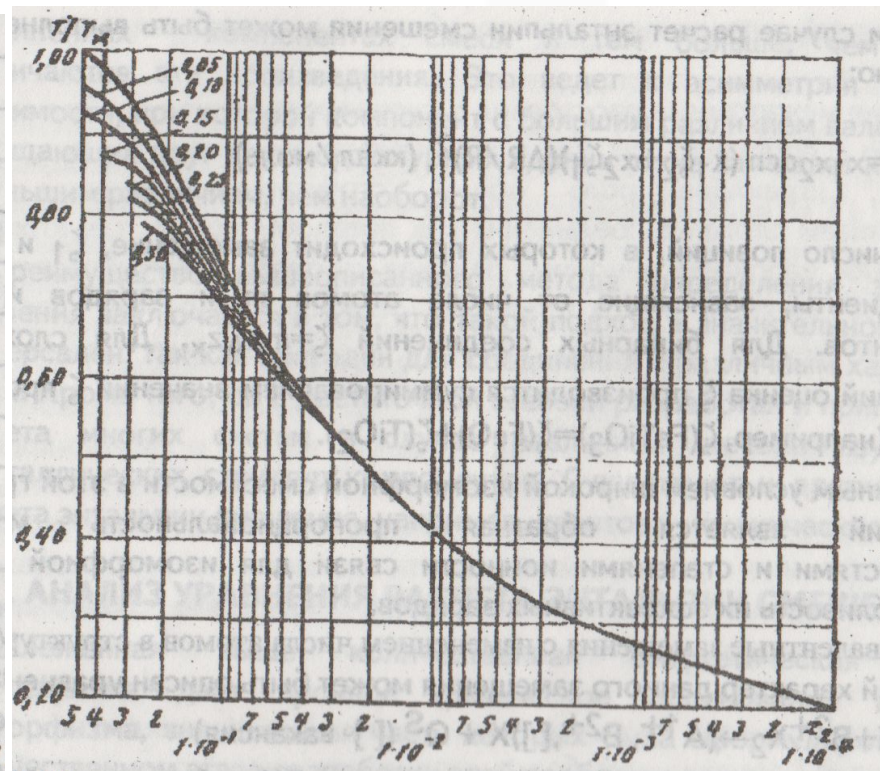
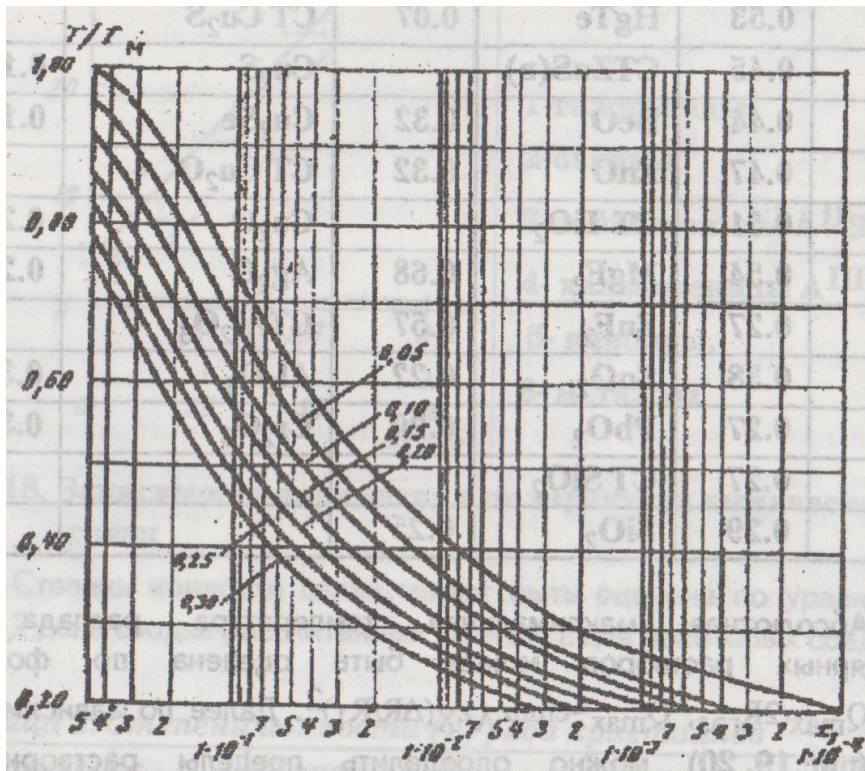
Энергия смещения (энергия взаимодействия, параметр взаимодействия), которая вычисляется в субрегулярном приближении:

$$Q_{\max} = cmnz_A z_X (\Delta R / R_{\min})^2$$

Связана с критической температурой купола распада ($T_{\text{кр}}$, K) простым соотношением:

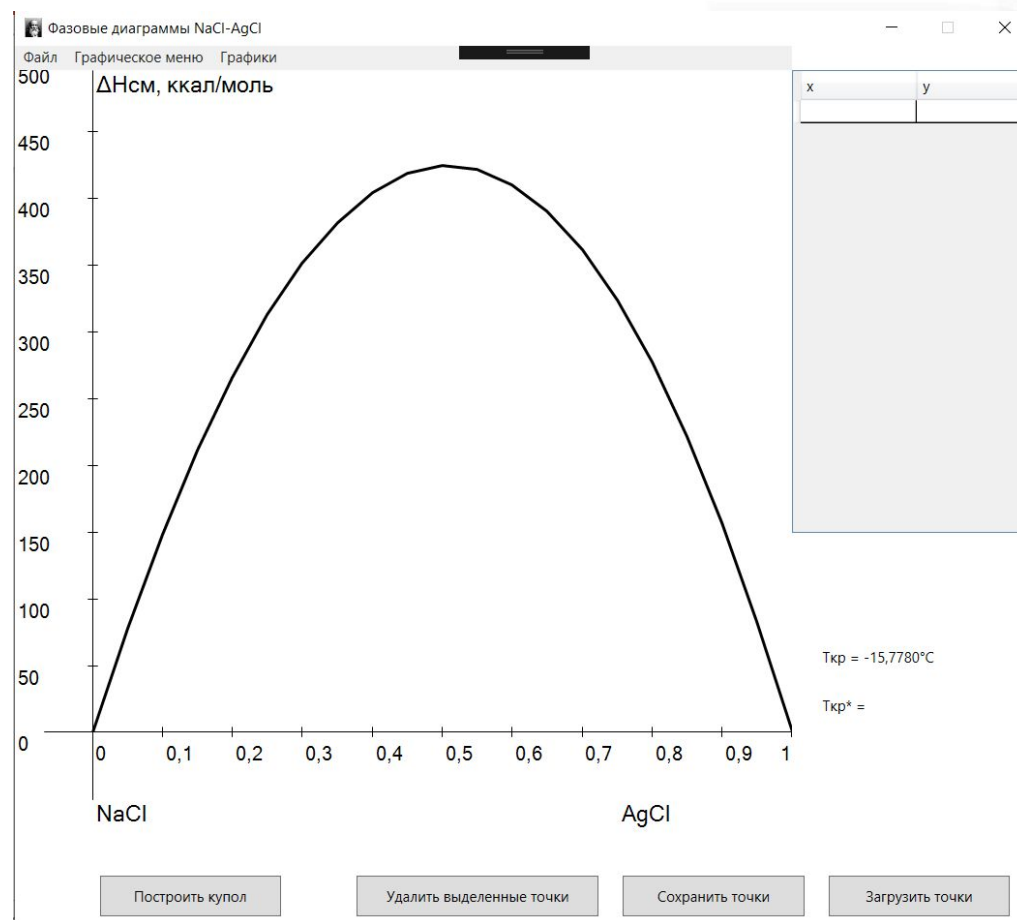
$$T_{\text{кр}}, K = Q_{\max} / 2kN$$

АЛГОРИТМЫ И МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

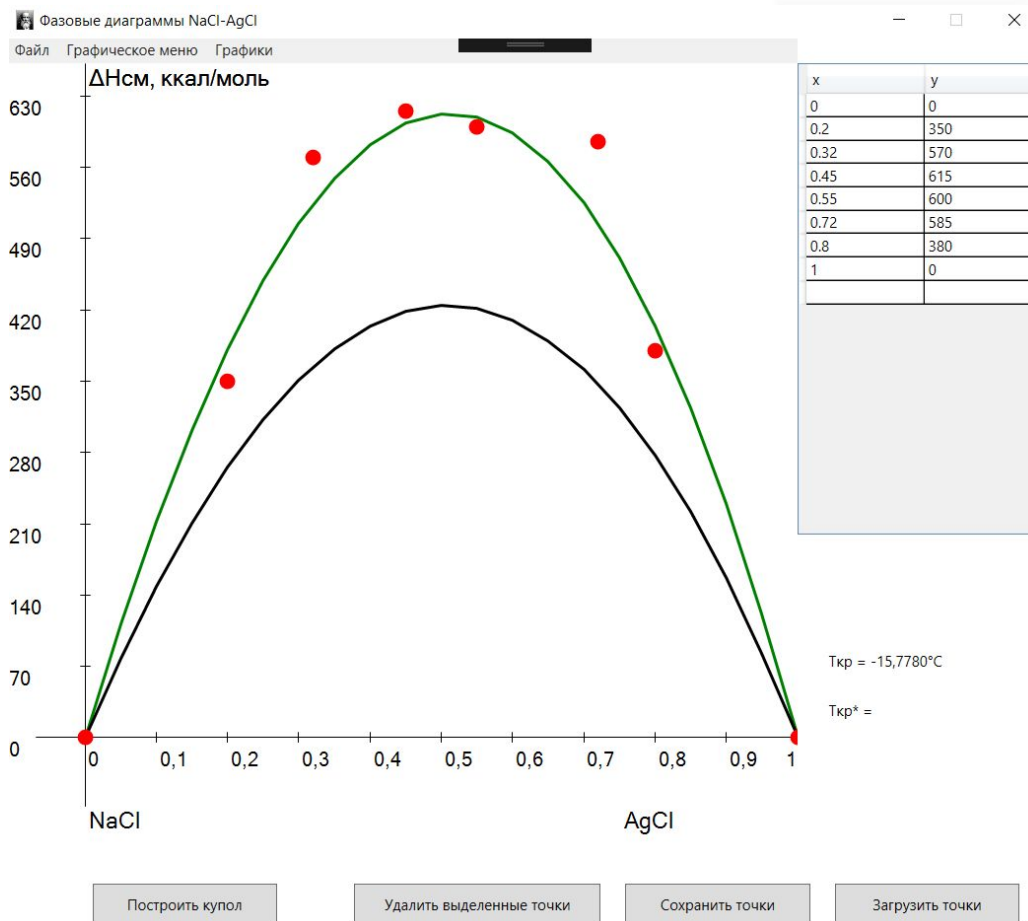


РЕЗУЛЬТАТЫ

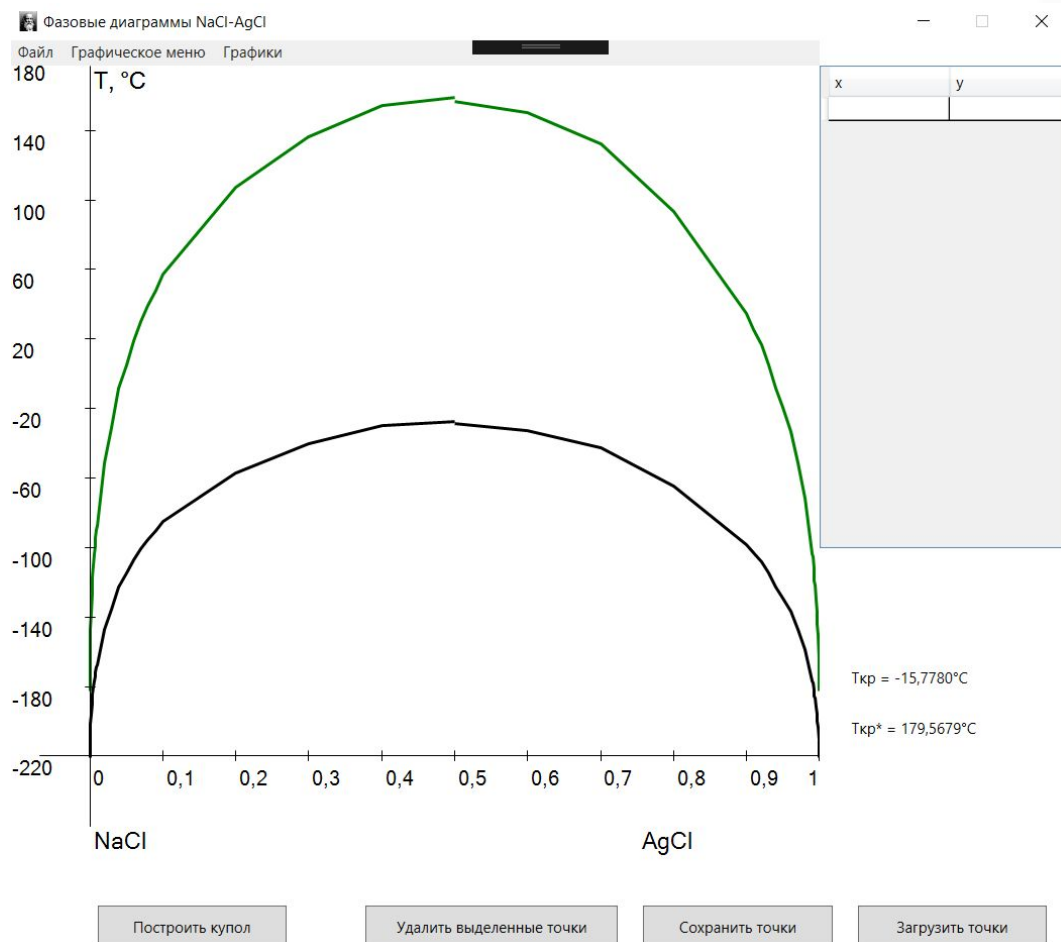
1. Построение термодинамической функции смешения $\Delta H_{\text{см}}$ на основе данных «Интерактивной таблицы Менделеева»



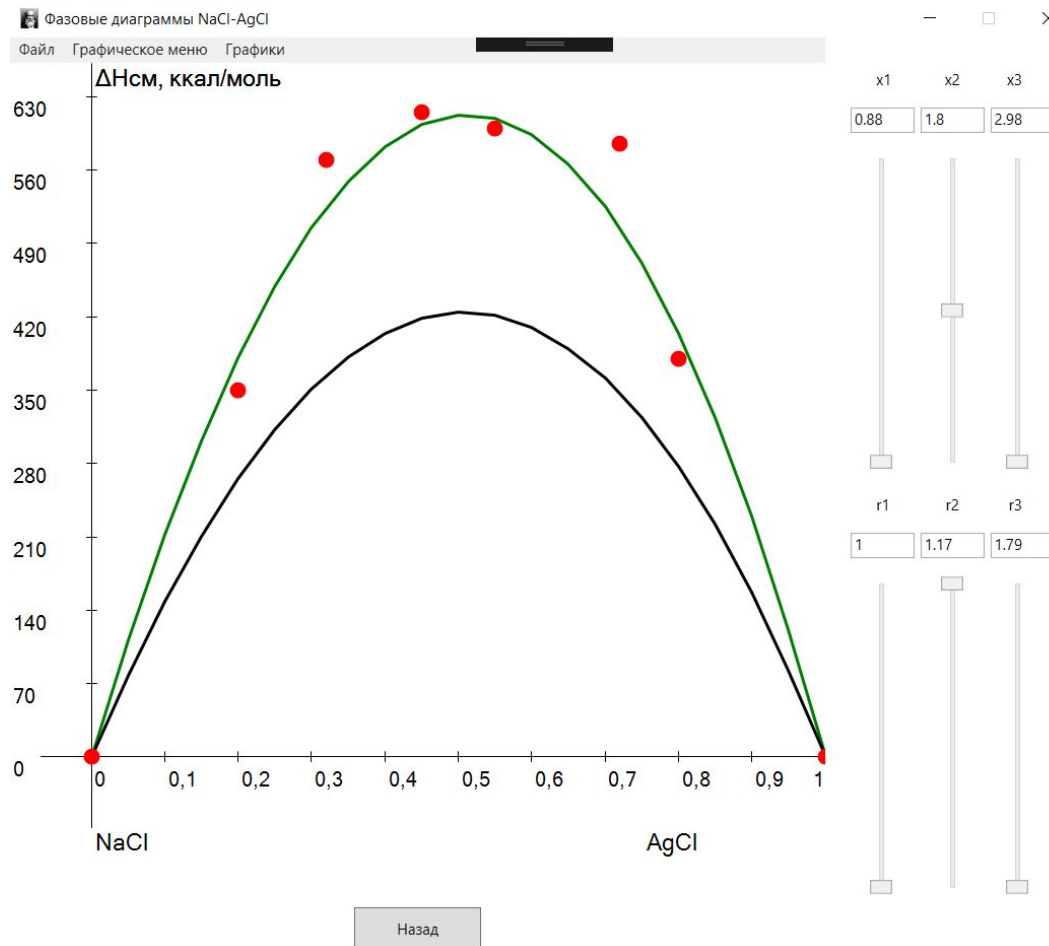
2. Приближение данной функции к результатам эксперимента путем изменения ряда структурных параметров



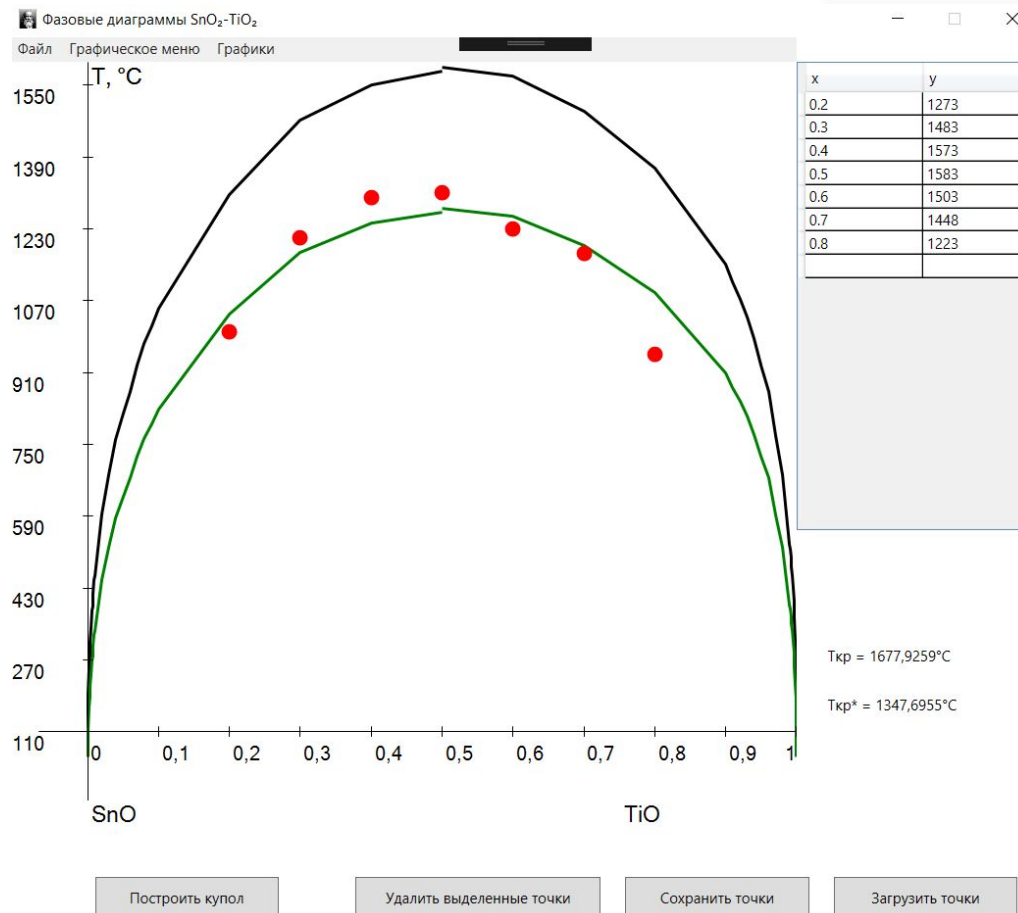
3. Построение купола распада твердых растворов на основе полученных значений параметров



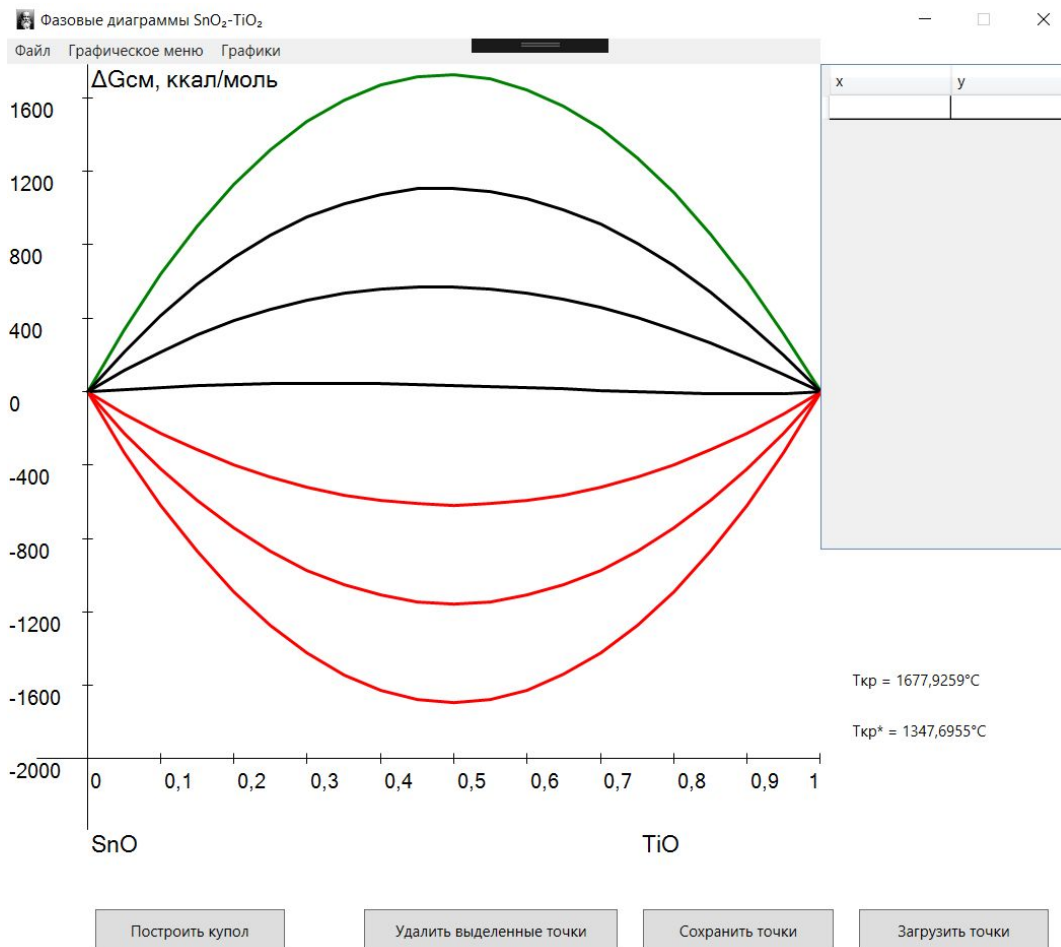
4. Возможность проведения оценки чувствительности для изменяемых параметров



5. Приближение теоретических значений графика температуры к экспериментальным данным путем изменения ряда структурных параметров



6. Построение графика свободной энергии Гиббса – энергии смешения твердых растворов



ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ

1. Поиск оптимальных параметров функций в системах с отсутствующим экспериментом;
2. Выполнение задач 1-4 в системах с неизоструктурными компонентами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. [Russian] Руководство по WPF [Электронный ресурс]. URL: <https://metanit.com/sharp/wpf/> (дата обращения: 24.02.2020)
2. Петрова Т.Г. Компьютерное моделирование локальной структуры и свойств бинарных оксидных твердых растворов со структурой типа хлористого натрия. – Москва, 2004. – 25 с.
3. Талис Р.А. Компьютерное атомистическое моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности твердых растворов корунд-эсколаит, корунд-гематит, гематит-эсколаит. – Москва, 2007. – 70 с.
4. Изоморфизм. Твердые растворы. Петьков В.И., Грудзинская Е.Ю. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 144 с.
5. Урусов В.С. Локальная структура твердых растворов по результатам компьютерного моделирования и экспериментальным данным / В.С. Урусов, Н.Н.Еремин // Журнал структурной химии. – 2015. – Том 56, №4. – 786-800 с.
6. Буданов А.Б. Теоретическое исследование механических свойств твёрдых растворов щелочных галогенидов с изоморфными замещениями в катионных и анионных подрешётках. – Москва, 2015. – 59 с.
7. Замятин Д.А. Кристаллохимия и спектроскопия циркона в решении вопросов его микрозондового химического U-Th-Pb-Датирования. – Екатеринбург, 2017. – 22 с.
8. Кузьмичева Г.М. Основные кристаллохимические категории: учебное пособие / М.: МИТХТ, 2001. – 72 с.
9. Проблемы кристаллологии. Выпуск 7: сборник научных статей / Н.Н. Еремин (отв. ред.) – М.: «КДУ», «Университетская книга», 2019. – 338 с.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Спасибо за внимание!

Кожакин Кирилл Геннадьевич,
kgkozhakin@edu.hse.ru

Москва - 2021