

УДК 548.4:004.94

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$: МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ И ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ

© 2025 г. В. Б. Дудникова^{1,*}, Н. Н. Еремин¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: VDudnikova@hotmail.com

Поступила в редакцию 10.06. 2024 г.

После доработки 09.08.2024 г.

Принята к публикации 09.08.2024 г.

Проведено моделирование твердых растворов $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ методом межатомных потенциалов. Определены зависимости параметров и объема элементарной ячейки, плотности, модуля объемной упругости, энтальпии, колебательной энтропии и теплоемкости от состава. Построены температурные зависимости теплоемкости и колебательной энтропии. Исследована локальная структура твердых растворов. Установлено изменение координационных полиэдров CaO_8 , тетраэдров MoO_4 и WO_4 с изменением концентрации твердого раствора. Показано, что в промежуточных составах наблюдается дополнительное искажение всех полиэдров, что может быть причиной улучшения спектральных характеристик смешанных составов.

DOI: 10.31857/S0023476125030052, EDN: BEBZVD

ВВЕДЕНИЕ

Молибдат и вольфрамат кальция принадлежат к группе соединений с общей формулой ABO_4 , где $A = \text{Mg, Ca, Sr, Cd, Zn, Pb}$; $B = \text{Mo, W}$, являющихся объектом разносторонних исследований почти на протяжении столетия. Легирование этих соединений ионами редкоземельных и переходных элементов придает им различные практически востребованные свойства.

Молибдат кальция CaMoO_4 (СМО) и вольфрамат кальция CaWO_4 (СВО) представляют интерес как в фундаментальном, так и в технологическом отношении в связи с возможностью их использования в качестве люминофоров [1, 2], лазерных материалов [3–5], фотокатализаторов [6] криогенных фонон-сцинтилляционных детекторов [7–9] и целого ряда других практических применений.

СМО и СВО имеют структуру шеелита (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4_1/a$). Атомы кальция окружены восьмью атомами кислорода с двумя наборами межатомных расстояний ($KЧ = 4 + 4$). Атомы вольфрама и молибдена находятся в окружении атомов кислорода, объединенных в тетраэдры. Восьмивершинники CaO_8 связываются между собой по ребрам. Каждый полиэдр сопряжен с четверкой соседних полиэдров CaO_8 . Катионы кальция окружены четырьмя такими же катионами и восьмью катионами вольфрама или молибдена.

Для придания материалам необходимых свойств, а также их улучшения используют различные

воздействия, в том числе получение смешанных составов. Так, композиты $\text{CaMoO}_4/\text{CaWO}_4$ проявляют новые фотолюминесцентные свойства и высокую фотокаталитическую активность [10]. Композитные нанонити демонстрируют самую высокую фотолюминесценцию при составе $\text{CaMo}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ [11]. Согласно [12] твердые растворы СМО–СВО, без примесей и активированные европием, демонстрируют наилучшие спектральные характеристики при составе $\text{CaMo}_{0.4}\text{W}_{0.6}\text{O}_4$. Это было связано с аномально высокими значениями параметров решетки.

Физические, термодинамические свойства и локальная структура твердых растворов молибдатов с замещениями в A -подрешетке достаточно успешно были оценены методом атомистического моделирования [13–15]. В [16] проведен анализ изменения локальной структуры твердого раствора вокруг иона активатора. Настоящая работа посвящена изучению влияния замещения в B -подрешетке на свойства и локальную структуру твердых растворов СМО–СВО.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с использованием программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [17], в основе которой лежит процедура минимизации энергии межатомных взаимодействий.

Атомистический подход основан на использовании эмпирически определенных потенциалов,

которые описывают взаимодействие между ионами в кристалле. Парный потенциал U_{ij} взаимодействия ионов i и j с зарядами q_i и q_j является алгебраической суммой нескольких составляющих:

$$U_{ij}(R_{ij}) = q_i q_j e^2 / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6. \quad (1)$$

Первый член учитывает кулоновское взаимодействие, второй — отталкивание, возникающее при перекрывании электронных оболочек соседних атомов, а последний — ван-дер-ваальсово взаимодействие, R_{ij} — межатомное расстояние, A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} — эмпирические параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в настоящей работе составляла 10 Å для контакта кальций–кислород и 15 Å в остальных случаях.

Для учета ковалентного характера связей была использована поляризуемость ионов с помощью “оболочечной модели” [18]. В рамках этой модели остов иона (С) и его оболочка (S), смещенная на расстояние l_i , связаны гармонической упругой константой χ_i :

$$U_i^s = \chi_i l_i^2 / 2, \quad (2)$$

Параметры потенциалов межатомных взаимодействий, использованные в работе, представлены в табл. 1. Для параметров взаимодействия ионов кальция, молибдена и кислорода использовали значения, полученные ранее [19]. Параметры взаимодействия ионов вольфрама получены с помощью процедуры “fitting relax” [17] с учетом структурных данных CaWO_4 [20].

За стартовую модель была принята структура шеелита I_4/a с параметрами решетки и координатами атомов, соответствующими CaMoO_4 по данным [21].

Моделирование твердых растворов проводилось со снятием нетрансляционной симметрии (пр. гр. $P 1$). Использовались сверхъячейки размером $4 \times 4 \times 2$ элементарных ячеек, содержащие 1280 атомных остовов и оболочек.

Для моделирования случайного распределения ионов молибдена и вольфрама по соответствующим позициям сверхъячейки использовали программу Binar [22]. В качестве критерия степени неупорядоченности конфигурации в программе используется так называемый критерий согласия Пирсона, характеризующий отклонение числа разнородных связей во второй координационной сфере для случайной конфигурации от статистического распределения. Выбирали конфигурации с наименьшими значениями критерия Пирсона, который для исследованных составов варьировался от 0 до 1.97, что соответствует хорошему приближению к статистическому распределению [22].

Конфигурационная энтропия (S_c) рассчитывалась по уравнению:

$$S_c = -kN \sum_i c_i \ln c_i, \quad (3)$$

где k — константа Больцмана, N — число Авогадро, i — число сортов атомов в позиции замещения, c_i — атомная доля i -го сорта. Для получения значений колебательной энтропии (S_{vib}) были проведены вычисления колебательных спектров твердых растворов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б представлены зависимости параметров элементарной ячейки a и c от состава твердого раствора $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ (черные кружки), для сравнения приведены экспериментальные данные из [12] (крестики) и [23] (полые кружки).

По данным моделирования зависимости параметров элементарной ячейки от состава близки к линейным. Уравнения аппроксимирующих прямых с указанием коэффициента корреляции r :

$$a[\text{Å}] = 0.02x + 5.2222; r^2 = 0.99, \quad (5)$$

$$c[\text{Å}] = -0.057x + 11.431; r^2 = 1.0. \quad (6)$$

При обогащении твердого раствора вольфрамом параметры элементарной ячейки меняются по-разному: a возрастает, c убывает.

Таблица 1. Параметры потенциалов межатомного взаимодействия и заряды атомов, использованные в работе

Взаимодействие	Параметры потенциалов			Атом	Заряд, e
	A , эВ	ρ , Å	C , эВ·Å ⁶		
Ca—O _S	2157.414944	0.311170	0.0		
Mo _S —O _S	1073.797588	0.368729	0.0	Ca	2.0
Ws—O _S	1105.962791	0.368281	0.0	Mo _C	0.268423
O _S —O _S	1868.561623	0.120368	10.909249	Mo _S	5.731577
χ (eV/Å ²)				W _C	0.268423
Mo _S —Mo _C	74.480726			W _S	5.731577
W _S —W _C	74.480726			O _C	0.306187
O _S —O _C	13.804354			O _S	−2.306187

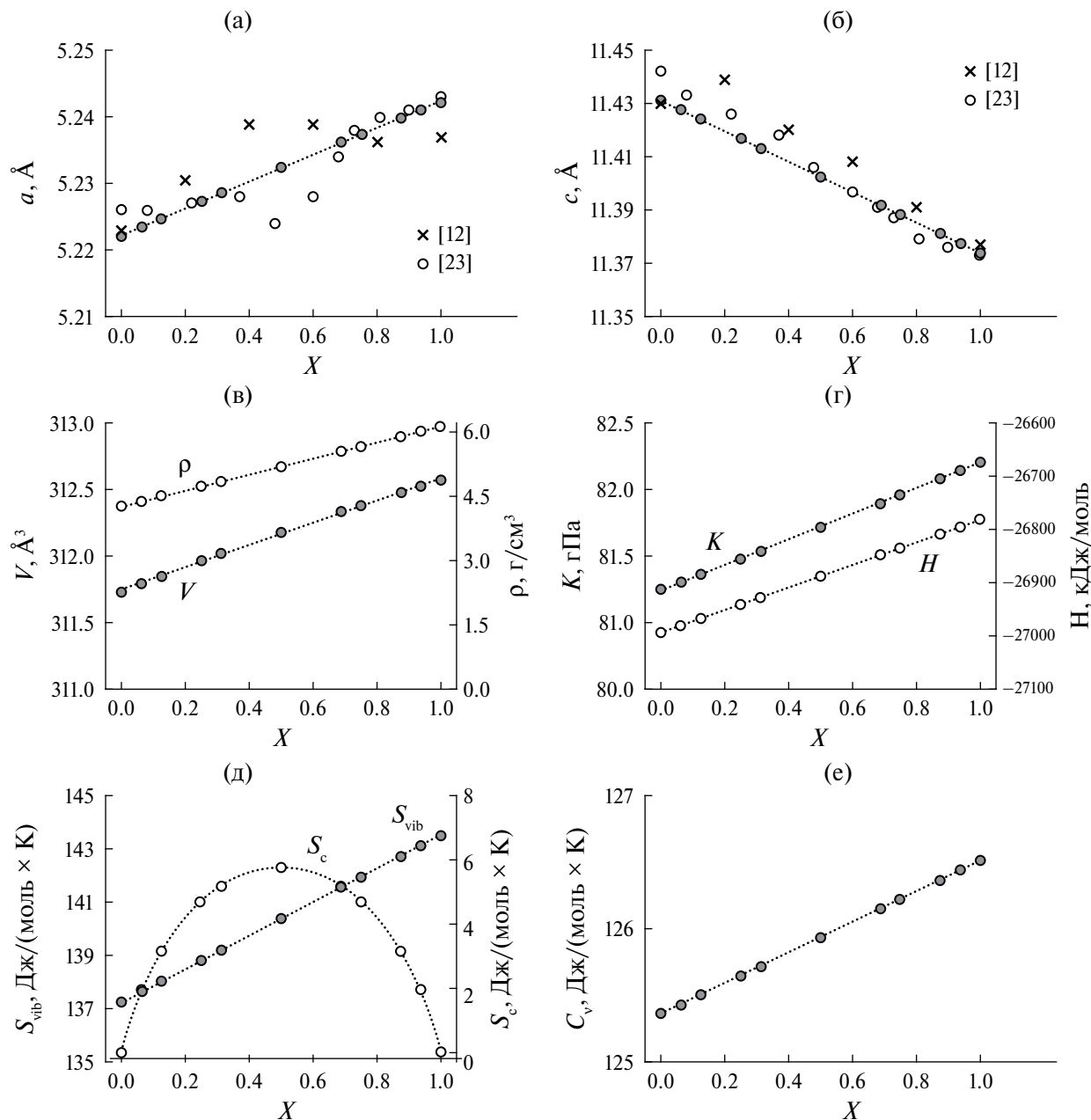


Рис. 1. Зависимости от состава твердого раствора: а, б – параметров элементарной ячейки; в – плотности (ρ) и объема (V); г – модуля объемной упругости (K) и энтальпии (H); д – колебательной (S_{vib}) и конфигурационной (S_c) энтропии; е – теплоемкости при постоянном объеме (C_v).

Экспериментальные результаты [12] и [23] не согласуются между собой. По данным [12] в диапазоне значений x , равных 0.2–0.4, наблюдается anomalous увеличение параметров элементарной ячейки твердых растворов. Согласно [23] параметр a демонстрирует отрицательное отклонение от линейности в области средних составов, изменения параметра c близки к линейным. По результатам моделирования значительных отклонений от линейности для параметров элементарной ячейки не наблюдается.

На рис. 1 также показано изменение объема элементарной ячейки (V) и плотности твердых растворов (ρ) (рис. 1в), модуля объемной упругости (K) и энтальпии (H) (рис. 1г), колебательной (S_{vib}) и конфигурационной (S_c) энтропии (рис. 1д), теплоемкости при постоянном объеме (C_v) (рис. 1е). За исключением конфигурационной энтропии, все эти зависимости увеличиваются с возрастанием доли вольфрама в твердом растворе и могут быть аппроксимированы следующими уравнениями:

$$V[\text{\AA}^3] = 0.835x + 311.75; r^2 = 0.99, \quad (7)$$

$$\rho [\text{г/см}^3] = 1.86x + 4.262; r^2 = 1.0, \quad (8)$$

$$K [\text{ГПа}] = 0.96x + 81.24; r^2 = 0.99, \quad (9)$$

$$H [\text{кДж/моль}] = 211x - 26994; r^2 = 1.0, \quad (10)$$

$$S_{\text{vib}} [\text{Дж/моль} \cdot \text{К}] = 6.24x + 137.25; r^2 = 1.0, \quad (11)$$

$$C_V [\text{Дж/моль} \cdot \text{К}] = 1.15x + 125.36; r^2 = 1.0. \quad (12)$$

Температурные зависимости теплоемкости и колебательной энтропии показаны на рис. 2а, 2б. Зависимости теплоемкости при постоянном объеме (C_V) от температуры (рис. 2а, черные жирные точки) рассчитаны для всех составов серии твердых растворов $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ от $x = 0$ до $x = 1$. Зависимость теплоемкости от температуры сильнее, чем от состава, поэтому в масштабе этого графика зависимость теплоемкости от состава (рис. 1е) даже для крайних членов серии не видна, т.е. температурные зависимости CaMoO_4 , CaWO_4 и твердых растворов $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ довольно близки.

Для сравнения на рис. 2а показаны литературные данные для конечных членов серии твердых растворов CaMoO_4 и CaWO_4 . Это экспериментальные температурные зависимости теплоемкости при постоянном давлении (C_p), измеренные для низких температур, и результаты моделирования температурных зависимостей теплоемкости при постоянном объеме (C_V). Ввиду незначительного различия C_p и C_V [24] их значения не пересчитывали.

Экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости CaMoO_4 [25, 26] и CaWO_4 [27, 28] близки между собой и попадают на жирную линию, которая образована наложением целого ряда данных при температурах до 300 К. Результаты моделирования CaMoO_4 [24] и CaWO_4 [29] в низкотемпературной области хорошо согласуются с экспериментальными данными и попадают на жирную линию, а их продолжение в высокотемпературную

область выглядит более тонкой линией для СМО и полыми кружочками для СВО.

Моделирование твердых растворов $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$, проведенное в настоящей работе, свидетельствует о близости температурных зависимостей теплоемкости твердых растворов и их компонентов CaMoO_4 и CaWO_4 и согласуется с экспериментальными данными для конечных членов. В высокотемпературной области полученные нами результаты немного выше по сравнению с результатами [24, 29] для СМО и СВО.

На рис. 2б показана температурная зависимость колебательной энтропии, рассчитанная в настоящей работе для твердых растворов $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ (черные жирные точки). В масштабе этого графика концентрационные зависимости колебательной энтропии (рис. 1д) не видны. Для сравнения на рис. 2б представлены литературные данные для конечных членов серии твердых растворов, CaMoO_4 и CaWO_4 . Так же, как и в случае теплоемкости, как экспериментальные данные, так и результаты моделирования, проведенного в [24, 29], свидетельствуют о близости температурных зависимостей СМО и СВО. Данные, полученные в настоящей работе для твердых растворов $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$, согласуются с экспериментальными температурными зависимостями S_{vib} для конечных членов. В более высокотемпературной области они несколько выше по сравнению с результатами моделирования в [24, 29] для конечных членов.

Полученные в результате расчетов массивы координат атомов в сверхъячейках размером $4 \times 4 \times 2$ элементарных ячеек были использованы для анализа локальной структуры кристаллов. Для твердых растворов $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ разных составов построены гистограммы частотного распределения межатомных расстояний в координационных полиэдрах. Определены средние величины межатомных расстояний (R), отражающие размер полиэдров, и дисперсия межатомных расстояний (ΔR) (различие

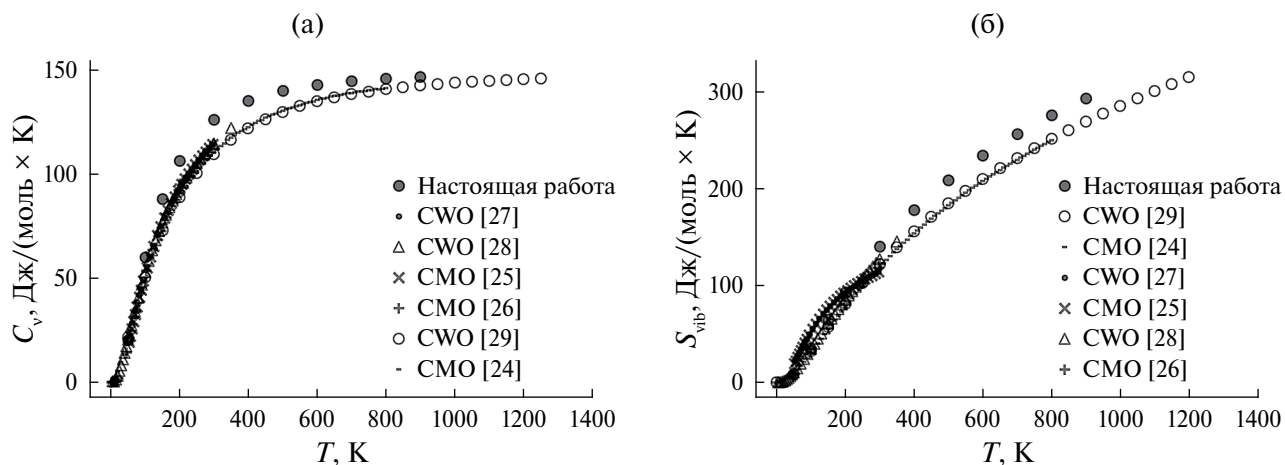


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости (а) и колебательной энтропии (б) для твердых растворов $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ в сравнении с литературными данными для CaMoO_4 и CaWO_4 .

между наибольшим и наименьшим значением), свидетельствующая о степени искажения полиэдров. На рис. 3а–3в показаны примеры гистограмм распределения расстояний Са–О в полиэдрах CaO_8 (*A*-полиэдрах) для трех составов: $x = 0.125$, 0.5 и 0.938 соответственно. Для шеелитовой структуры характерны два набора расстояний в *A*-полиэдре, дающие на гистограмме два пика. При образовании твердых растворов эти пики размываются, достигая наибольшего уширения в средних составах. Дальнейшее возрастание концентрации вольфрама приводит к сужению пиков и уменьшению расстояния между ними. На рис. 3г показана общая картина изменения средних расстояний (R) и дисперсии расстояний (ΔR) в *A*-полиэдрах для всего диапазона составов.

Видно, что средние расстояния в *A*-полиэдрах с увеличением концентрации вольфрама уменьшаются. Зависимость близка к линейной. В твердых растворах наблюдается увеличение дисперсии длин связи Са–О, которая значительна в довольно широкой области промежуточных составов. Таким образом, замещения, происходящие в *B*-подрешетке твердого раствора $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$, вызывают

дополнительные искажения *A*-полиэдров, что может способствовать улучшению свойств входящих в *A*-позиции ионов активаторов.

Изменения, происходящие в *B*-полиэдрах, при изменении состава твердого раствора $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ существенно меньше изменений *A*-полиэдров. На рис. 4 даны гистограммы частотного распределения расстояний W–О в тетраэдрах WO_4 при $x = 0.125$ (а), 0.5 (б) и 0.938 (в). На рис. 4г показаны изменение средних расстояний в вольфрамовых тетраэдрах и дисперсия расстояний. В твердых растворах с возрастанием доли вольфрама размер их тетраэдров увеличивается. Дисперсия расстояний, отсутствуя у конечных членов, возникает в промежуточных составах.

Изменения, происходящие с тетраэдрами MoO_4 , во многом схожи с изменениями тетраэдров WO_4 , за исключением того, что их количество уменьшается с ростом x . Тетраэдры MoO_4 тоже увеличиваются в размере с ростом доли вольфрама, промежуточные составы демонстрируют дисперсию.

На рис. 5а представлена общая картина изменения *B*-тетраэдров. У конечных членов тетраэдры WO_4 крупнее, чем MoO_4 . В твердом растворе их

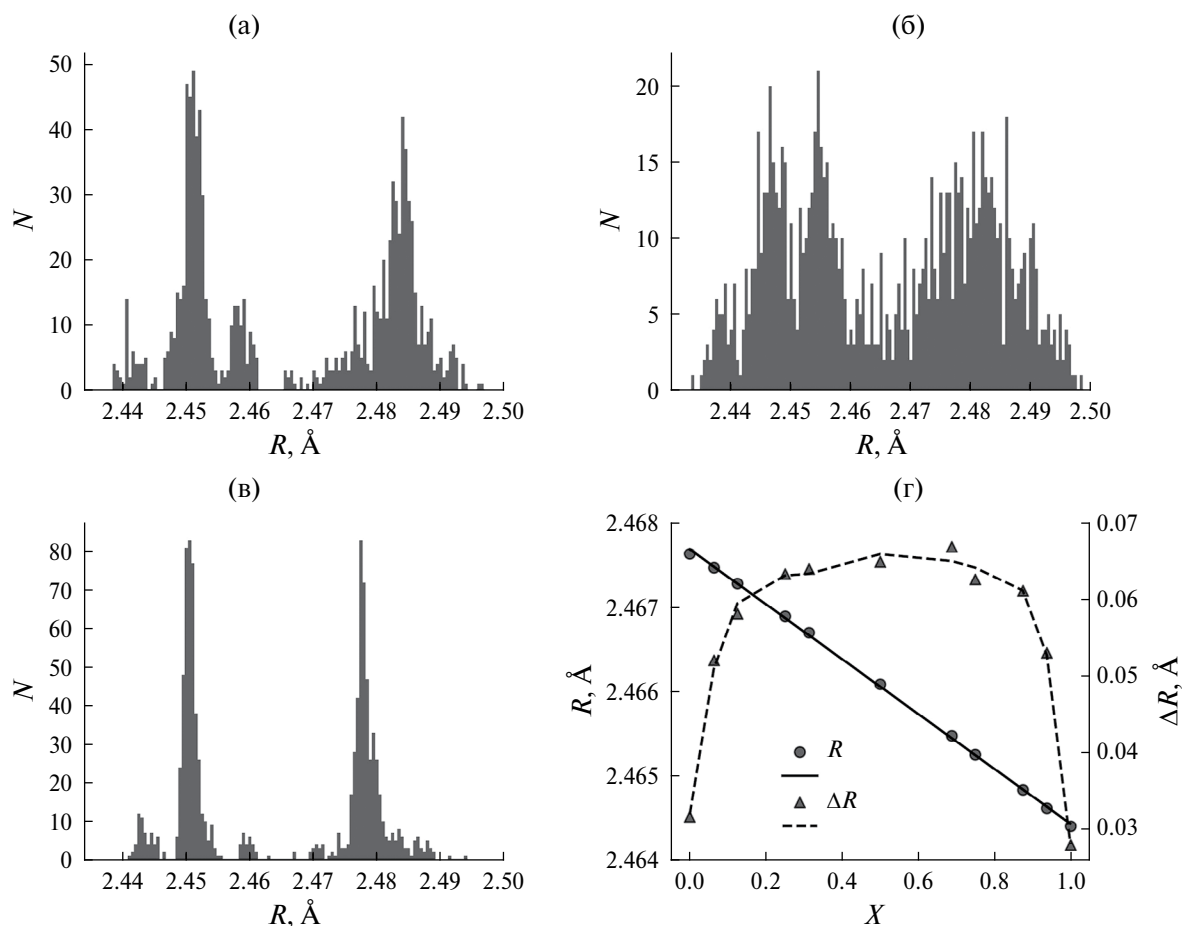


Рис. 3. Гистограммы частотного распределения межатомных расстояний Са–О твердых растворов $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ при $x = 0.125$ (а), 0.5 (б) и 0.938 (в). Зависимости средних расстояний в *A*-полиэдрах (R) и дисперсии расстояний (ΔR) от состава твердого раствора (г).

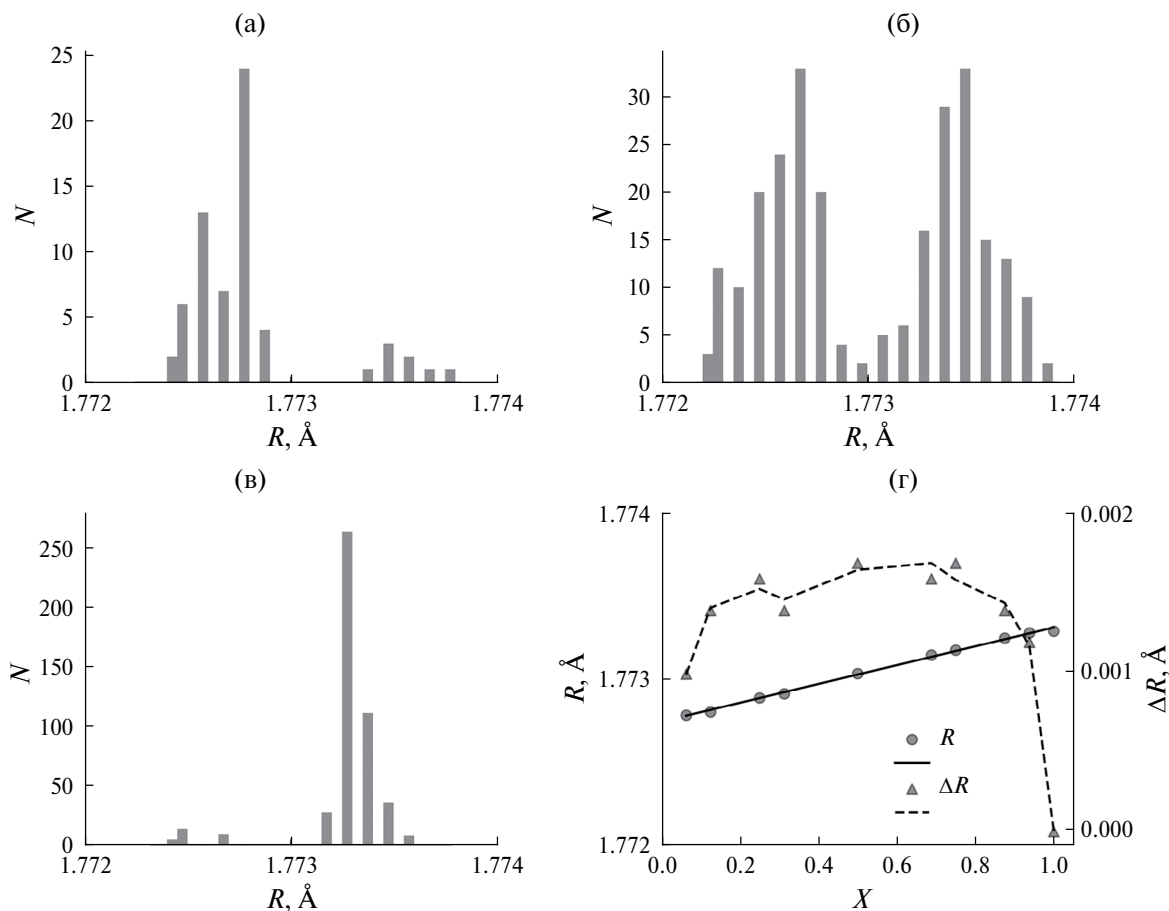


Рис. 4. Гистограммы частотного распределения межатомных расстояний W–O твердых растворов $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ при $x = 0.125$ (а), 0.5 (б) и 0.938 (в). Зависимости средних расстояний в тетраэдрах WO_4 (R) и дисперсии расстояний (ΔR) от состава твердого раствора (г).

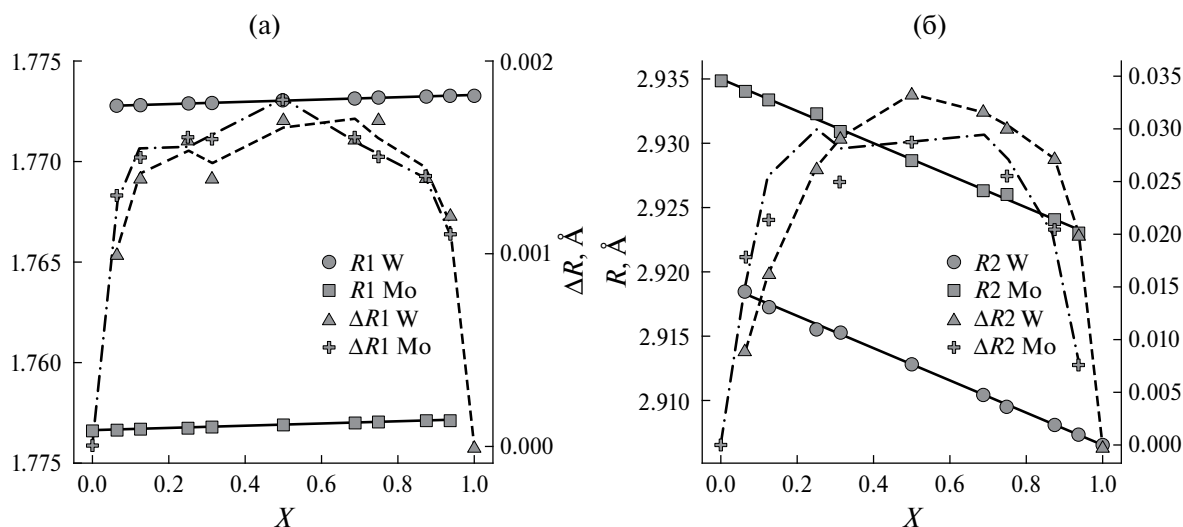


Рис. 5. Изменение средних расстояний B–O и дисперсии расстояний в первой ($R1$, $\Delta R1$) (а) и второй ($R2$, $\Delta R2$) (б) координационной сфере.

соотношение сохраняется. Обсуждавшееся выше увеличение обоих тетраэдров с ростом x в масштабе рис. 5а мало заметно. Дисперсии расстояний имеют сходный характер.

На рис. 5б показаны изменения, происходящие с расстояниями между атомами В-подрешетки и атомами кислорода во второй координационной сфере. Видно, что эти расстояния уменьшаются с

увеличением концентрации вольфрама и тоже проявляют повышенную дисперсию в промежуточных составах.

Таким образом, твердые растворы СМО—СВО характеризуются изменениями локального окружения атомов по сравнению с СМО и СВО, что приводит к изменению их свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным моделирования при обогащении твердого раствора $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ вольфрамом параметры элементарной ячейки меняются по-разному: a возрастает, c — убывает. Показано, что объем элементарной ячейки, плотность, модуль объемной упругости, энтальпия, колебательная энтропия, теплоемкость при постоянном объеме увеличиваются с возрастанием доли вольфрама в твердом растворе, зависимости этих свойств от состава, как и для параметров элементарной ячейки, близки к линейным.

Определены температурные зависимости теплоемкости при постоянном объеме и колебательной энтропии. Моделирование твердых растворов $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$, проведенное в настоящей работе, свидетельствует о близости температурных зависимостей как теплоемкости, так и колебательной энтропии для твердых растворов и чистых компонентов CaMoO_4 и CaWO_4 .

Исследована локальная структура твердых растворов. Показано, что замещения, происходящие в B -подрешетке твердого раствора $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$, вызывают дополнительные искажения A -полиэдров, значительные в довольно широкой области промежуточных составов. Это может способствовать улучшению свойств входящих в A -позиции ионов активаторов.

Изменения, происходящие в B -полиэдрах, менее значительны, но и там в промежуточных составах возникает дисперсия межатомных расстояний и меняется локальное окружение атомов, что также может приводить к изменению свойств твердых растворов по сравнению со свойствами их компонентов.

Работа выполнена в рамках государственной бюджетной темы МГУ им. М.В. Ломоносова АААА-А16-116033010121-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu Y., Zhuang W., Ye H. et al. // J. Alloys Compd. 2005. V. 390. P. 226.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.07.063>
2. Dixit P., Chauhan V., Kumar P., Pandey P.C. // J. Lumin. 2020. V. 223. 117240.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117240>
3. Johnson L.F. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34 (4). P. 897.
<https://doi.org/10.1063/1.1729557>
4. Zhuang R.Z., Zhang L.Z., Lin Z.B., Wang G.F. // Mat. Res. Innov. 2008. V. 12. P. 62.
<https://doi.org/10.1179/143307508X304237>
5. Шилова Г.В., Сироткин А.А., Зверев П.Г. // Квантовая электроника. 2019. Т. 49. С. 570.
6. Campos A.B., Simões A.Z., Longo E. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. 051923.
<https://doi.org/10.1063/1.2766856>
7. Mikhailik V.B., Henry S., Kraus H., Soltskii I. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2007. V. 583. P. 350.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.09.020>
8. Lee S.J., Choi J.H., Danevich F.A. et al. // Astropart. Phys. 2011. V. 34. P. 732.
<https://doi.org/10.1016/j.astropartphys.2011.01.004>
9. Angloher G., Bucci C., Christ P. et al. // Astropart. Phys. 2005. V. 23. P. 325.
<https://doi.org/10.1016/j.astropartphys.2005.01.006>
10. Gao H., Wang S., Wang Y. et al. // Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 642. 128642.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128642>
11. Han J., McBean C., Wang L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 3826.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp512490d>
12. Баковец В.В., Золотова Е.С., Антонова О.В. и др. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 12. С. 111.
<https://doi.org/10.21883/jtf.2016.12.43924.1511>
13. Дудникова В.Б., Антонов Д.И., Жариков Е.В., Еремин Н.Н. // ФТТ. 2022. Т. 64. Вып. 11. С. 1741.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.11.53328.413>
14. Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Еремин Н.Н. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 4. С. 678.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.04.47412.311>
15. Дудникова В.Б., Антонов Д.И., Жариков Е.В., Еремин Н.Н. // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 4. С. 536
<https://doi.org/10.31857/S0023476122600550>
16. Dudnikova V.B., Zharikov E.V., Eremin N.N. // Mater. Today Commun. 2020. V. 23. 101180.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101180>
17. Gale J.D. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 552.
<https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.552.65070>
18. Dick B.G., Overhauser A.W. // Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 90. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.90>
19. Дудникова В.Б., Антонов Д.И., Жариков Е.В., Еремин Н.Н. // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 1452.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.10.53089.354>
20. Hazen R.M., Finger L.W., Mariathasan J.W.E. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 2. P. 253.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90039-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90039-3)
21. Александров В.Б., Горбатый Л.В., Илюхин В.В. // Кристаллография 1968. Т. 13. С. 512
22. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М.: ГЕОС, 2012. 428 с.
23. Fernández-González A., Andara A., Prieto M. // Cryst. Growth Des. 2007. V. 7. № 3. P. 545.
<https://doi.org/10.1021/cg0606646>

24. *Senyshyn A., Kraus H., Mikhailik V.B. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. 014104.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.014104>
25. *Weller W.W., King E.G.* // U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines. 1963. 6147.
26. *Morishita M., Kinoshita Y., Houshiyama H. et al.* // J. Chem. Thermodynam. 2017. V. 114. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.05.021>
27. *King E.G., Weller W.W.* // U. S. Bur. Mines Rept. Invest. 1961. 5791.
28. *Lyon W.G., Westrum E.F.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 3374.
<https://doi.org/10.1063/1.1670609>
29. *Senyshyn A., Kraus H., Mikhailik V.B., Yakovyna V.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. 214306.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.214306>

SOLID SOLUTIONS $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$: SIMULATION PROPERTIES AND LOCAL ENVIRONMENT OF IONS

V. B. Dudnikova^{a,*}, N. N. Eremin^a

^a*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia*

^{*}*e-mail: VDudnikova@hotmail.com*

Abstract. The simulation of $\text{CaMo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ solid solutions was carried out using the interatomic potential method. The dependences of the unit cell parameters and volume, density, bulk modulus, enthalpy, vibrational entropy and heat capacity on the composition were determined. The temperature dependences of the heat capacity and vibrational entropy were also plotted. The local structure of solid solutions has been studied. Changes in the coordination polyhedra of CaO_8 and the tetrahedra of MoO_4 and WO_4 with varying concentrations of the solid solution were established. It was shown that in intermediate compositions there is additional distortion of all polyhedra, which may be the reason for the improvement in the spectral characteristics of mixed compositions.