УДК 553.611.6 ББК 26.323 У 78

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. + 20 с. цв. вкл.

ISBN 978-5-89118-581-0

В книге излагается современное состояние нового научного направления - компьютерного моделирования структуры и свойств неорганических кристаллов (минералов), основанное в значительной степени на последних разработках авторов и их учеников. Приведены подробные сведения о физических основах и методологии атомистического (полуэмпирического) варианта компьютерного моделирования, как в чисто ионном, так и в частично ковалентном приближениях. В частности, подробно обоснован предложенный авторами способ учета энергии переноса заряда и получения минимума энергии сцепления (энергии атомизации) в последнем, более точном, приближении. Даны сводки используемых в настоящее время форм потенциалов межатомного взаимодействия и приведены сводные таблицы известных и рекомендуемых параметров таких потенциалов. Приводятся многочисленные примеры конкретных расчетов кристаллических структур и свойств (упругих, термодинамических и в ряде случаев - диэлектрических) кристаллов из разных классов неорганических солей и минералов. Отдельно исследуется вопрос о расчетах энергий образования точечных дефектов кристаллов – примесей, вакансий и внедрений. Детально рассмотрена проблема расчета свойств смещения твердых растворов методом построения сверхячеек и даны примеры таких вычислений с анализом локальной структуры смесей разного состава и расчетом параметров релаксации структуры. Последние достижения метода в проблеме расчета энергий поверхности граней кристалла и предсказания его устойчивого габитуса также охарактеризованы на отдельных примерах и намечены перспективы развития этого новейшего направления применений метода атомистического моделирования.

> Публикуется при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-05-07069-д).

Издание РФФИ не подлежит продаже

Published at financial support of Russian Foundation for Basic Research (grant № 11-05-07069-д).

© Урусов В.С., Еремин Н.Н., 2012 © Геологический факультет МГУ, 2012 © ГЕОС – макет, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	.10
ГЛАВА 1. ОБЩАЯ МЕТОДОЛОГИЯ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУР И СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ	.18
1.1. Энергия межатомного взаимодействия в кристалле	.18
1.1.1. Статическая и тепловая энергия кристалла	.18
1.1.2. Экспериментальные критерии энергии сцепления кристалла	.22
1.2. Потенциалы межионного и межатомного взаимодействия	27
1.2.1. Кулоновское взаимодействие	.27
1.2.2. Парные короткодействующие потенциалы	29
1.2.3. Учет дисперсионного взаимодействия и поляризуемости атомов	36
1.2.4. Трех- и четырехчастичные взаимодействия	.37
1.3. Процедуры поиска и уточнения параметров потенциала	.40
1.3.1. Определение параметров потенциала отталкивания	.43
1.3.2. Параметры потенциала Морзе	.45
1.3.3. Параметры дисперсионных взаимодействий	46
1.3.4. Априорная оценка эффективных зарядов атомов	.46
1.4. Статическое моделирование в ионном приближении	49
 1.5. Статическое моделирование в частично-ионном приближении 	53
1.6. Возможности метода для расчета и предсказания ряда физических свойств кристаллов	.55
1.6.1. Упругие свойства кристалла	56

1.6.2. Скорость прохождения акустических колебаний58
1.6.3. Статические и высокочастотные диэлектрические
константы. Показатели преломления
1.6.4. Пьезоэлектрические константы
1.6.5. Электростатический потенциал и градиент электрического поля
 1.6.6. Термодинамические свойства кристалла и фононные спектры
 1.7. Методика расчета нульмерных (точечных), одно- и двумерных дефектов в кристаллах, включая поверхности69
1.7.1. Классификация дефектов структуры 69
1.7.2. Формализм Мотта–Литтлтона 72
 1.7.3. Метод молекулярной динамики в расчетах несовершенств кристаллической структуры
 1.7.4. Особенности расчета кристаллической поверхности как разновидности двумерного дефекта кристалла
1.8. Методики расчета твердых растворов 81
1.8.1. Энергетические эффекты образования твердых растворов замещения
1.8.2. Локальная структура твердых растворов замещения 86
 1.8.3. Современные теоретические подходы к моделированию изоморфных смесей
 1.9. Современное программное обеспечение структурного моделирования
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ АТОМИСТИЧЕСКОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
2.1. Метод минимизации энергии атомизации, основанный на поиске оптимальных зарядов на атомах
2.1.1. Разработка обоснованных методик учета энергии переноса заряда
2.1.2. Программный продукт VALUES 104
2.1.3. Общая схема проведения моделирования путем оптимизации энергии атомизации соединения

2.2. Разработка методик моделирования твердых растворов минералов
2.2.1. Особенности оригинальной методики структурного моделирования твердых растворов замещения111
2.2.2. Выбор сверхъячейки и возможные способы учета порядка-беспорядка114
2.2.3. Критерии выбора второй координационной сферы атомов122
2.2.4. Общая методология расчета свойств смешения 124
2.2.5. Пакет компьютерных программ ODSS для выбора и анализа оптимальной атомной конфигурации в рамках
2 2 5 1. Програми DINAD
2.2.5.2. A wave a second wave and a second s
2.2.3.2. Анионная координация. Возможности задания различных зарядов атомов131
2.2.5.3. Программа RELAX132
2.2.5.4. Программа GISTOGRAMMA 135
2.2.5.5. Программа VOLUME
Глава 3. УТОЧНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ, СТРУКТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, РАСЧЕТ И ПРЕДСКАЗАНИЕ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ КЛАССОВ
3.1. Моделирование в ионном приближении. Трансферабельность разработанных моделей потенциалов, предсказательные возможности
3.1.1. Структурное моделирование купратов щелочноземельных металлов
3.1.2. Система кианит-андаллузит-силлиманит. Компьютерное моделирование кристаллической структуры, свойств и устойчивости полиморфных модификаций Al ₂ SiO ₅ 152
3.2. Моделирование в частично ионном приближении. Трансферабельность разработанных моделей потенциалов, предсказательные возможности приближения
3.2.1. Моделирование фосфатов структурного типа насикона170

3.2.2. Межатомные потенциалы и структурное моделирование дигидрофосфата калия KDP175
3.2.3. Особенности разработки модели межатомных потенциалов и структурного моделирования соединений, содержащих органические комплексы на примере бифталата калия КС ₈ H ₅ O ₄ 179
3.3. Зарядовая оптимизация в структурном моделировании методом минимизации энергии атомизации183
3.3.1. Минимизация энергии атомизации кварца, корунда и стишовита
3.3.2. Минимизация энергии атомизации кианита189
3.3.3. Минимизация энергии атомизации малаяита CaSnOSiO ₄ 192
3.3.4. Минимизация энергии атомизации оксидов переходных металлов
3.4. Разработка согласованных межатомных потенциалов для изоструктурных соединений с целью последующего изучения их твердых растворов
3.4.1. Разработка согласованной модели потенциалов для полуторных оксидов M ₂ O ₃ со структурой корунда206
3.4.2. Разработка согласованного набора межатомных потенциалов для структурного моделирования оксидов и силикатов бериллия
3.4.3. Разработка согласованной модели для полиморфных модификаций диоксидов циркония и гафния
3.4.4. Разработка согласованной модели для двойных оксидов группы рутила 221
3.4.5. Разработка согласованной модели для оксидов щелочноземельных металлов со структурой галита
3.4.6. Согласованная модель для галита и сильвина 232
Глава 4. ПРЕДСКАЗАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ФОРМ ВХОЖДЕНИЯ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПОЗИЦИЙ ПРИМЕСНЫХ И СОБСТВЕННЫХ ЛЕФЕКТОВ
4.1. Локализация позиций примесей железа в структуре
диоксида олова SnO ₂

4.2. Моделирование дефектных центров в структуре ильменита	8
4.3. Моделирование дефектных центров, образованных двух- и трехвалентными металлами в структуре KDP 243	3
4.4. Расчет энергии образования точечных дефектов в двойных оксидах MO ₂ 25	1
4.5. Расчет энергии образования точечных дефектов в полуторных оксидах M ₂ O ₃	5
4.6. Расчет энергии образования точечных дефектов в броммелите и хризобериллах	7
4.7. Расчет структуры, свойств и дефектов форстерита в ионно-ковалентном приближении	9
4.8. Поведение точечных дефектов в процессе радиационного разупорядочения циркона – сравнение различных наборов потенциалов	8
Глава 5. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ	3
5.1. Современные подходы к моделированию свойств смешения твердых растворов замещения	3
5.2. Компьютерное моделирование свойств смешения и стабильности твердых растворов оксидов щелочноземельных металлов	5
5.3. Моделирование свойств смешения и стабильности твердого раствора галит NaCl – сильвин KCl 284	4
5.4. Расчет свойств смешения и стабильности твердых растворов замещения в системе корунд–эсколаит–гематит291	1
5.5. Моделирование свойств смешения в системе BeAl ₂ O ₄ - BeCr ₂ O ₄ с учетом распределения катионов Al(Cr) по различным октаэдрическим позициям	7
5.6. Расчет свойств смешения твердых растворов моноклинных диоксидов циркония и гафния	5
Глава 6. АНАЛИЗ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОЛЕЛИРОВАНИЯ 300	5)
6.1. Современное состояние изучения локальной структуры твердых растворов	, ,

6.2. Анализ локальной структуры твердого раствора галит-	
сильвин	. 310
6.3. Расчет и анализ локальной структуры твердого раствора Мg _{0.5} Ca _{0.5} O	314
6.4. Анализ локальной структуры эквимолярных твердых растворов (Al _{1.0} ,Cr _{1.0})O ₃ , (Fe _{1.0} ,Cr _{1.0})O ₃ , (Al _{1.0} ,Fe _{1.0})O ₃	316
6.5 Анализ локальной структуры эквимолярных твердых растворов на основе хризоберилла	. 322
6.6. Анализ локальной структуры твердого раствора рутил– касситерит	. 330
6.7. Локальная структура твердого раствора бромеллит цинкит	332
ГЛАВА 7. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГРАНЕЙ И МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛА	337
7.1. Введение	. 337
7.2. Предварительные замечания	338
7.3. Релаксация поверхности	341
7.4. Гидратация поверхности	. 343
7.5. Сегрегация примеси на поверхности	345
7.6. Поверхностная энергия и морфология кристаллов хризоберилла	. 350
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	. 359
ЛИТЕРАТУРА	. 361
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ПРОГРАММНЫЕ ПРОДУКТЫ, РАЗРАБОТАННЫЕ АВТОРАМИ	392
Приложение 1.1. Программа VALUES	392
Приложение 1.2. Пакет программ ODSS	. 392
Программа BINAR для выбора неупорядоченных сверхъячеек для моделирования твердых растворов замещения.	. 393
Программа GISTOGRAMMA для статистического анализа локальной структуры твердого раствора	. 401
Программа RELAX для оценки сдвигаемостей атомов	
из своих регулярных позиций и расчета податливости катионных позиций в структуре	405

Программа VOLUME для геометрического анализа полиэдров	. 407
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. БИБЛИОТЕКИ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ	. 410
Приложение 2.1. Наиболее распространенные наборы межатомных потенциалов для атомистического моделирования неорганических кристаллов	410
Приложение 2.2. Наборы межатомных потенциалов, разработанные авторами	415
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	420

введение

В начале XXI века никому не нужно доказывать колоссальную эффективность применения компьютерных технологий во всех областях науки и техники. Особенно быстрый прогресс наблюдается в тех областях прикладной математики и естествознания, которые достигли высокой степени формализации и располагают целым арсеналом приемов, которые успешно преобразуются в алгоритмы и вычислительные программы. Теперь уже трудно назвать ту область естествознания, которая в той или иной степени не захвачена этим стремительно прогрессирующим процессом. Экспансия вычислительной математики оправдана не только тем, что она позволяет избавить исследователя от рутинного и утомительного «ручного» труда, но и особенно тем, что она приводит к отысканию тех фактов и закономерностей, которые еще не доступны современному эксперименту. Следовательно, моделирование и предсказание новых, еще неизвестных экспериментальной науке объектов и явлений уже становится и со временем станет наиболее важной частью современного этапа развития науки.

Несмотря на существенный прогресс теоретической кристаллохимии в результате интенсивной компьютеризации, основная ее задача – проблема предсказания вероятности существования и устойчивости той или иной кристаллической структуры для заданного химического состава – все еще остается далекой от своего решения. Именно поэтому усилия многих специалистов все более и более сосредоточиваются на этом направлении.

Со времени оформления кристаллохимии в качестве науки в двадцатые годы прошлого века она стала вырабатывать собственные методы предвидения и предсказания кристаллических структур. Хорошим примером являются известные *пять правил строения существенно ионных кристаллов* знаменитого американского кристаллохимика Лайнуса Полинга [Полинг Л., 1929]. Предложенные им еще в те далекие времена правила до сих пор сохранили свое значение в качестве первичных рецептов построения и анализа кристаллических структур. Недаром эта классическая работа Полинга была целиком перепечатана и сопровождена коммен гариями в недавнем сборнике выдающихся работ («вех») в области кристаллохимии (Landmark Papers. Structure Topology. Selected by F. C. Hawthorne. 2006. Min. Soc. Great Britain & Ireland).

В настоящее время методы и приемы предсказания наиболее вероятной структуры для соединения с заданным химическим составом могут быть выстроены в иерархическ:ий ряд основных «этапов» на этом пути в соответствии со следующей схемой [Урусов В.С., 2004]:

1. Топологический отбор, благодаря которому только относительно небольшое число сочетаний основных структурных элементов (координационных полиэдров, полиэдров Вороного–Дирихле, их различных сочетаний, например вторичных структурных единиц или модулей, каркасов и т.п.) устойчиво повторяется в различных кристаллических структурах. В соответствии с пятым правилом Л. Полинга – правилом экономичности (парсимонии), число темологически различных структурных единиц в кристалле стремится быть минимальным.

2. Использование простых геометрических приемов (принципов плотнейшей упаковки, диаграмм сортировки структурных типов и др.) для построения *пробной* структуры. Важный принцип, который ограничивает возможное многообразие кристаллических структур, заключается в стремлении атомов или молекул заполнить пространство не только наиболее симметрично, но и наиболее плотно. Поэтому значительную роль в описании и топологическом конструировании кристаллических структур, особенно интерметаллических и ионных соединений, играет *теория плотнейших упаковок*.

3. Учет симметрийных и геометрических ограничений, среди которых наиболее важную и не до конца понятую роль играет резкое предпочтение одних пространственных групп симметрии другим. Так, в недавних работах В.С. Урусова и Т.Н. Надежиной [2006, 2009] с использованием банков структурных данных ICSD, MINCRYST и др. на основе большого статистического материала было еще раз показано, что не более ¼ из 230 (219 без учета энантиоморфных аналогов) пространственных групп симметрии используются структурами минералов и не более половины всех пространственных групп симметрии играют существенную (хотя и не одинаковую) роль в неорганической кристаллохимии (4 пр. гр. не используются при построении кристаллов совсем). Установлено, что наиболее распространенными (с заселенностью более 1 %) является только десятая часть (24) всех пространственных групп, относящихся к наиболее симметричным (голоэдрическим и центросимметричным) классам симметрии во всех семи сингониях.

4. Введение критериев вероятности реализации выбранной топологической схемы на основе принципов электронейтральности и наилучшего валентного и координационного соответствия (баланса). Этот анализ сопровождается построением матриц связанности и графов связей, нахождением валентностей связи и идеальных (ненапряженных) длин связей. Сравнение различных моделей на основе критериев минимума дисторсии связей и полиэдров и максимума энтропии.

5. Уточнение наиболее вероятной топологической конструкции с применением целого ряда эмпирических и полуэмпирических методов (методы напряженных связей, DLS, VLS, DVLS).

6. Поиск атомной конфигурации, отвечающей минимуму энергии сцепления кристалла. Компьютерное моделирование структуры и свойств (упругих, термодинамических и др.) с использованием атомистических потенциалов межатомного взаимодействия.

7. Квантово-механические расчеты «из первых принципов» (*ab initio*), дающие как атомную структуру, отвечающую минимуму энергии электронно-ядерного ансамбля, так и распределение электронной плотности и все основные свойства кристалла.

Два последних десятилетия прошлого века и первое - нынешнего ознаменовались гигантским прогрессом в области непосредственного теоретического предвидения структуры и свойств кристаллических веществ на основании единственно верного условия нахождения устойчивого варианта кристаллической структуры – минимума структурной энергии кристаллического ансамбля (этапы 6 и 7), что связано с быстрым ростом вычислительных мощностей, особенно резким с появлением и совершенствованием супервычислительных систем с быстродействием в десятки и сотни ТФлоп. В предлагаемой монографии основное внимание уделено тому блоку идей и приемов, которые отнесены к 6-му этапу. Объяснением такого предпочтения служит то, что именно эта область энергетической кристаллохимии развивается в нашей стране под руководством первого автора в течение последних примерно 25 лет [см. Уру-сов В.С., Дубровинский Л.С. ЭВМ-моделирование структуры и свойств минералов. М.: Изд-во МГУ, 1989] и вплоть до последнего времени существовала и успешно действовала Ведущая научная школа России под аналогичным названием.¹ Кроме того, эта область кристаллохимии в

¹После 15-летней деятельности этой школы она была прекращена из-за урезания и без того недостаточного финансирования многих ведущих школ России. Этот непродуманный акт неизбежно приведет к усилению отгока молодых членов коллектива за границу и возможной скорой ликвидации школы, занимавшей лидирующее положение.

наибольшей степени формализована и поддержана мощными вычислительными программами, которые непрерывно совершенствуются.

Однако и все предшествующие этапы предсказания отдельных деталей искомой структуры могут и должны применяться в качестве принципов и правил, ограничивающих поле поиска. Так, знаменитое второе правило Полинга позволяет наиболее рационально распределить в структуре атомы разной валентности с их ближайшим координационным окружением. Оно требует, чтобы в стабильной структуре соблюдался локальный баланс валентностей, т. е. сумма валентных усилий (отношение валентности атома к его координационному числу) всех ближайших соседей данного атома стремилась быть равной его собственной валентности. Это правило делает маловероятным заполнение позиций с большим отклонением от локального баланса (больше 10–20 %). Достаточно подробно последние модификации и достижения этой группы методов суммированы в работах [*Brown I.D.*, 1977, 1987; *Урусов В.С, Орлов И.П.*, 1999].

После того как топологическая схема строения кристалла заданного состава вчерне сконструирована, возникает задача уточнения этой общей схемы путем определения размеров отдельных деталей и элементарной ячейки кристалла. Это может быть достигнуто либо с помощью процедуры DLS (Distance-Least-Squares) – геометрической оптимизации структуры – ее сближения методом МНК с заданным исходным набором межатомных расстояний [Meier W.M., Villiger H., 1969; Baur W.H., 1977], либо с помощью метода валентности связи (MBC) – современной математической интерпретации модифицированного второго правила Полинга [Brown I. D., 1977; Урусов В.С., Орлов И.П., 1999; Brown I.D., 2009, 2010]. Отметим, что даже эти, самые усовершенствованные из геометрических методов конструирования кристаллических структур дают лишь приближенные и частичные условия устойчивости атомных конфигураций, хотя в их основе также лежат общие энергетические критерии.

Задача поиска минимума энергии кристаллической структуры решается в принципе точно квантово-химическими методами (из первых принципов – ab initio) и приближенно – с помощью кристаллохимических атомистических полуэмпирических методов моделирования. Квантовая химия твердого тела решает задачу нахождения стабильной атомной конфигурации заданного состава поиском минимума энергии взаимодействия всех электронов и ядер в рассматриваемой системе. Основная принципиальная трудность при квантово-химическом моделировании давно известна – невозможность прямого решения уравнения Шредингера для кристаллических систем с *n*·10²³ аргументами. Особые трудности вызывает невозможность точного вычисления так называемой энергии корреляции межэлектронных движений. Это обусловливает существование различных приближенных моделей, прогностические возможности которых на сегодняшний день еще ограничены.

Преимущества атомистических методов связаны с тем. что межатомные взаимодействия, ответственные за пространственное размешение атомов в элементарной ячейке, на много порядков слабее внутриатомных, которые с самого начала не включаются в потенциалы межатомных взаимодействий. Кроме того, полуэмпирические потенциалы часто используют традиционные кристаллохимические понятия и свойства (например, радиусы атомов, их поляризуемости, заряды ионов и атомов). Следовательно, для правильного предсказания энергии межатомного взаимодействия кристаллической структуры и функционально связанных с ней всех важнейших производных от сил связи свойств кристалла (упругих, механических, диэлектрических, термодинамических и др.) требуется гораздо меньшая мощность вычислительных средств. Важно также, что такие потенциалы обладают переносимостью (трансферабельностью) и могут использоваться для целого семейства родственных соединений практически без изменений.

С другой стороны, ряд свойств, которые зависят от электронной структуры вещества (например, электронная зонная структура, оптические, ультрафиолетовые и рентгеноэлектронные спектры), не могут быть рассчитаны с помощью атомистических методов моделирования. Кроме того, квантово-механические расчеты в целом ряде случаев помогают правильно выбрать или исправить некоторые параметры полуэмпирических потенциалов. В целом же можно предвидеть, что атомистическое моделирование, будучи менее трудоемким, должно и в будущем служить подготовительным этапом для выбора наиболее вероятной пробной структуры, которая станет предметом уточнения с помощью методов *ab initio*.

В последние годы в кристаллохимической и минералогической литературе резко возросло количество публикаций, относящихся к методологии и результатам теоретического моделирования структуры и свойств минералов и неорганических веществ этим методом. Появилось много обзорных и монографических работ [*Catlow C.R.A., Mackrodt W.C.* (ed.), 1982; *Catti M.*, 1986; *Burnham C.W.*, 1985, 1990; *Урусов B.C., Дубровинский Л.С.*, 1989; *Catlow C.R.A., Price G.D.*, 1990; *Catlow C.R.A. et al*, 1993, 1994], в которых с той или иной полнотой излагаются его принципы и детали. Разработка атомистических потенциалов для основных типов химического (металлического, ковалентного, ионного) и нехимического (ван-дер-ваальсова, индукционного, ориен-

тационного) взаимодействий позволила достаточно корректно описать промежуточные по характеру типы химической связи в кристаллах. Это дало возможность удачно воспроизвести структуры и свойства многих минералов и неорганических соединений, включая и относительно сложные, такие как силикаты [Урусов В.С., Дубровинский Л.С., 1989], в том числе цеолиты [Catlow C.R.A. et al., 1993]. На настоящий момент структурное моделирование неорганических кристаллов и их свойств с помощью методов минимизации энергии межатомного взаимодействия становится уже довольно рутинным благодаря разработке программного обеспечения и использованию быстродействующей вычислительной техники, хотя в нашей стране этими методами владеют еще немногие группы исследователей. Теоретическое уточнение кристаллических структур эффективно используется в тех случаях, когда эксперимент не обеспечивает достаточно точной информации, например для плохо кристаллизующихся или нестабильных при обычных условиях веществ. Наиболее заманчивые возможности метода заключаются в предсказании структуры и свойств еще неизвестных, но прогнозируемых веществ с необычными, особенно важными для технологии свойствами. В области наук о Земле предсказательный потенциал методов компьютерного моделирования играет большую роль при воссоздании реалистичной картины минерального строения и физических свойств глубинных недр планет, которые не могут наблюдаться прямыми методами. Значительного прогресса это направление достигло в работах А. Оганова [Oganov A.R. et al., 2007, 2010], выпускника кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ, работающего сейчас за границей.

Однако еще нельзя утверждать, что в рамках атомистического подхода преодолены все трудности, и высказывание, сделанное около двадцати лет назад редактором известного научного журнала «Nature» Дж.Мэддоксом [*Maddox J.*, 1988]: «Один из продолжающихся скандалов в физических науках состоит в том, что остается в общем невозможно предсказать структуру даже простейших кристаллических веществ из знания их химического состава», не может быть окончательно опровергнуто. Все это определило цели нашей работы: дальнейшее совершенствование метода атомистического моделирования структур и свойств неорганических кристаллов применительно к реальным минеральным объектам, разработку новых алгоритмов и методик повышения предсказательной способности метода, внедрение новых, более физически обоснованных и результативных наборов межатомных потенциалов.

Таким образом, наше внимание будет сосредоточено на поиске доказательства того, что применение частично ионного приближения (введения эффективных зарядов вместо формальных ионных) при учете вклада энергии переноса частичного заряда от катионов к анионам приводит к правильному значению минимума энергии атомизации кристалла, что потребовало с затратой большого труда разработать оригинальный и наиболее последовательный способ учета энергии переноса заряда. В работе будет продемонстрировано, что таким путем достигается заметное улучшение результатов компьютерного моделирования структуры и свойств неорганических кристаллов. Кроме того, авторами предложена оригинальная методика моделирования твердого раствора замещения, в рамках которой вводится новый критерий степени неупорядоченности расположения атомов в сверхъячейке, что позволило оценить свойства смешения ряда бинарных и тройных твердых растворов и сравнить полученные результаты с имеюшейся экспериментальной информацией. В развитие способов анализа результатов моделирования твердого раствора замещения предложены и реализованы в оригинальных программах новые способы анализа локальной структуры. Это позволило провести более глубокий анализ локальной структуры в ряде изоморфных систем, где экспериментальная информация о ближнем атомном окружении ограничена или вообще отсутствует. В целом разработанные в работе новые наборы межатомных потенциалов позволили обеспечить лучшее согласие рассчитанных и экспериментально наблюдаемых структурных, упругих, диэлектрических и термодинамических характеристик целого ряда природных и синтетических неорганических соединений, а также неизученных экспериментально гипотетических фаз по сравнению с результатами более ранних компьютерных расчетов с использованием широкоизвестных наборов потенциалов, таких как библиотека Буша [Bush T.S. et al., 1994], Кэтлоу [Schroder K.P. et al., 1992; Gale J.D., Henson N.J., 1994] и Льюиса [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985]. Это дает основание считать предсказание ряда неизвестных свойств этих соединений и модельные кристаллические структуры неизученных соединений достаточно достоверными, а также рекомендовать разработанные наборы потенциалов межатомного взаимодействия для моделирования других родственных соединений.

Необходимо отметить и тот факт, что за время работы над книгой произошли практически революционные изменения в быстродействии вычислительной техники: за период с 1995 по 2011 г. быстродействие доступных вычислительных средств выросло как минимум на два порядка. Это, безусловно, наложило некоторый «эволюционный» отпечаток на представленные материалы: в конкретный период времени авторы оперировали доступным на текущий момент программным обеспечением и скоростью расчета, поэтому вычисления, которые могли быть легко осуществлены непосредственно в последний период выполнения этой работы, были невозможны по соображениям быстродействия за несколько лет до этого. Следовательно, все предложенные в работе наборы потенциалов, размерности сверхъячеек, радиусы областей дефектов и т.д. могут быть еще более усовершенствованы с помощью той компьютерной техники, которая доступна на текущий момент, и без всякого сомнения во много раз больше в обозримом будущем, когда станут обычными суперкомпьютерные технологии.

ГЛАВА 1

ОБЩАЯ МЕТОДОЛОГИЯ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУР И СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

1.1. ЭНЕРГИЯ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛЕ

1.1.1. Статическая и тепловая энергия кристалла

Абсолютным критерием нахождения устойчивого варианта кристаллической структуры, верным для любого метода моделирования, является условие энергетического минимума кристаллического ансамбля. Эта задача может быть приближенно решена с помощью полуэмпирических методов структурного моделирования, основанных на кристаллохимическом подходе к выбору пробной структуры и подбору оптимальных начальных значений параметров потенциалов межатомных взаимодействий, которые уточняются в процессе минимизации энергии. В квазигармоническом приближении (когда равновесная атомная структура совпадает с усредненной по тепловым колебаниям) внутренняя энергия *E* кристалла может быть представлена в виде суммы статической (E_{crar}) и колебательной составляющих ($E_{кол}$):

$$E = E_{\text{стат}} + E_{\text{кол}}.$$
 (1.1)

В свою очередь, в полной статической энергии $E_{\text{стат}} = E_{\text{ат}} + E_{\text{ее}} + E_{\text{мм}}$, кроме основного межатомного взаимодействия $E_{\text{ат}}$, для металлов и соединений с переходными элементами другими составляющими $E_{\text{стат}}$ являются энергия межэлектронного взаимодействия $E_{\text{ее}}$ в зоне проводимости или валентной зоне, а также энергия магнитного взаимодействия $E_{\text{мм}}$ для кристаллов с магнитным упорядочением. Оба последних вклада обычно значительно меньше по величине, но могут иметь решающее значение для расчета и предсказания некоторых свойств кристаллов.

 E_{crat} в выражении (1.1) является суммой всех межатомных взаимодействий в структуре:

$$E_{\text{ctat}} = \sum_{i \neq j} \varphi_{ij} + \sum_{i \neq j \neq k} \varphi_{ijk} + \dots, \qquad (1.2)$$

где φ_{ij} – парные, φ_{ijk} – трехчастичные, а в ряде специальных задач и другие многочастичные взаимодействия. В целом, взаимодействие между атомами в кристаллах не ограничивается только ближайшими соседями, а распространяется на гораздо более далекие расстояния, захватывающие, строго говоря, весь кристалл целиком.

Колебательная составляющая $E_{\text{кол}}$ в энергии кристалла (1.1) определяется через частоты ω нормальных колебаний решетки (называемых также модами, а соответствующие кванты энергии – фононами) и температуру *T*. Каждое нормальное колебание вносит в $E_{\text{кол}}$ вклад, определяемый известной формулой гармонического осциллятора:

$$E_{\text{кол}}(\omega, T) = \frac{1}{2}h\omega + \frac{h\omega}{\exp(\frac{h\omega}{kT}) - 1},$$
(1.3)

где h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, а ω – частота колебания. Первое независящее от температуры слагаемое в правой части уравнения (1.3) связано с квантовым эффектом нулевых колебаний: если бы осциллятор имел энергию и импульс, равные нулю, тогда он находился бы точно в положении, отвечающем минимуму энергии, что вступало бы в противоречие с принципом неопределенности. Второе слагаемое (называемое теплосодержанием) выражает распределение Бозе-Эйнштейна по температуре и представляет изменение энергии кристалла при нагревании от 0 К до температуры *T*. Связанная с отдельным колебанием доля теплоемкости получается путем дифференцирования (1.3) по *T* и выражается через его частоту следующим образом:

$$C_{\nu}(\omega, T) = \left(\frac{dE_{\kappa\sigma\pi}(\omega, T)}{dT}\right)_{\nu} = k \left(\frac{h\omega}{kT}\right)^2 \frac{\exp(\frac{h\omega}{kT})}{\left(\exp(\frac{h\omega}{kT}) - 1\right)^2}.$$
 (1.4)

В гармоническом приближении выполняется равенство теплоемкости при постоянном объеме (C_v) и постоянном давлении (C_p): $C_v = C_p$, и вклад данного колебания в энтропию можно выразить следующим образом:

$$S(\omega, T) = \int_{0}^{T} \frac{C_{p}(\omega, T)}{T} dT = -k \ln[1 - \exp(-\frac{h\omega}{kT}]] + \frac{1}{T} \frac{h\omega}{\exp(\frac{h\omega}{kT}) - 1}.$$
 (1.5)

В кристалле, примитивная элементарная ячейка которого содержит *n* атомов, имеется 3n различных нормальных колебаний. Эти колебания имеют непрерывный спектр, простирающийся от нулевой частоты до некоторого, довольно высокого (находящегося в ИКдиапазоне) предельного значения, определяемого наиболее жесткими химическими связями. Этот так называемый фононный спектр описывается функцией плотности состояний $g(\omega)$, характеризующей число мод решетки с частотами в интервале от ω до $\omega + d\omega$. Тогда выражения для колебательной энергии, теплоемкости при постоянном объеме и энтропии кристалла в гармоническом приближении получаются в результате интегрирования выражений (1.3)–(1.5):

$$E_{\text{KOJ}}(T) = \int_{0}^{T} E_{\text{KOJ}}(\omega, T) g(\omega) d\omega, \qquad (1.6)$$

$$C_{\nu}(T) = \int_{0}^{T} C_{\nu}(\omega, T) g(\omega) d\omega, \qquad 1.7$$

$$S(T) = \int_{0}^{T} S(\omega, T) g(\omega) d\omega.$$
(1.8)

Таким образом, все колебательные и термодинамические характеристики кристалла определяются (как и статическая часть $E_{\text{стат}}$ внутренней энергии) действующими в нем межатомными силами. Именно плотность состояний $g(\omega)$ есть величина, непосредственно связанная со структурой кристалла и характером межатомных взаимодействий в нем.

Гармоническое приближение представляет межатомные связи как гармонические осцилляторы и игнорирует изменение частот колебаний в зависимости от температуры и давления. Погрешности, связанные с таким приближением, обычно незначительны примерно до $T \approx 800$ К; при более высоких температурах они дают заметную ошибку. Ангармонические эффекты приводят к тому, что $C_v < C_p$. Таким образом, гармоническое приближение систематически недооценивает теплоемкость и энтропию. Проблема учета ангармонических эффектов относительно просто и достаточно точно решается в квазигармоническом приближении путем введения некоторых поправок. Так, для теплоемкости C_p имеем

$$C_p(T) = C_v(T) + T\alpha^2(T) V(T) K_T(T), \qquad (1.9)$$

где $\alpha(T)$, V(T) и $K_7(T)$ – объемный коэффициент термического расширения, мольный объем и изотермический модуль сжатия соответственно при температуре *T*. Зависимость коэффициента термического расширения от температуры в квазигармоническом приближении дается выражением:

$$\alpha(T) = \frac{C_{\nu}(T)}{V(T) K_T(T)} \Gamma(T). \qquad (1.10)$$

Здесь $\Gamma(T)$ – довольно слабо зависящий от температуры безразмерный термодинамический параметр Грюнайзена (равный в среднем 1.0–1.5). $\Gamma(T)$ можно вычислить через парциальные постоянные Грюнайзена γ_i каждого *i*-го колебания и связанные с этими колебаниями вклады C_i в теплоемкость C_p :

$$\Gamma(T) = \frac{\sum \gamma_i C_i}{\sum C_i}.$$
(1.11)

Безразмерные величины γ_i не зависят от температуры и имеют ясный физический смысл, как производные частот колебаний по объему:

$$\gamma_i = -\left(\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}\right)_T.$$
 (1.12)

Обычно γ_i тем больше, чем меньше частота ω_i (от 1.3–2.0 для самых низкочастотных колебаний до 0.3–0.7 для наиболее высокочастотных).

В реальных условиях, т.е. при $P, T \neq 0$ устойчивость структуры кристалла определяется не статической энергией $E_{\text{стат}}$ (1.2), а свободной энергией Гиббса:

$$G = E_{\text{crar}} + PV - TS. \tag{1.13}$$

Наиболее устойчивой будет структура, обладающая наименьшей свободной энергией Гиббса при заданных P и T. Поэтому фаза с минимальным рассчитанным статическим значением энергии сцепления $E_{\text{стат}}$ может считаться наиболее стабильной лишь в первом приближении при T = 0 К. Тем не менее рассчитываемое в рамках метода атомистического структурного моделирования минимальное значение статической энергии сцепления $E_{\text{стат}}$ может быть сопоставлено с различными экспериментальными оценками энергетического выигрыша при образовании кристалла.

1.1.2. Эмпирические критерии энергии межатомного взаимодействия

Термин «энергия сцепления» для кристаллов с различным типом связи может иметь различный физический смысл. Для чисто ионных соединений, образованных катионами и анионами, она определяется как энергия решетки U(U -работа, требуемая для разнесения взаимодействующих ионов на бесконечно далекое расстояние). Для ковалентных и металлических кристаллов, состоящих из атомов, ей следует поставить в соответствие энергию атомизации E(E -работа, требуемая для разнесения на бесконечное расстояние атомов в кристалле). И наконец, для молекулярных органических и неорганических соединений $E_{\rm стат}$ соответствует энергии сублимации L(L -работа, идущая на разделение молекул). Соответствующие им термохимические (экспериментальные) значения энергий сцепления выражаются следующим образом:

$$-U = -\Delta H_f + \sum_m \Delta H_{ar} + \sum_k I - \sum_l F, \qquad (1.14)$$

$$-E = -\Delta H_f + \sum_m \Delta H_{\rm ar} \tag{1.15}$$

где $-\Delta H_f$ – энтальпия образования кристалла из элементов в стандартных состояниях, $\sum_m \Delta H_{ar}$ – энтальпия атомизации всех элемен-

тов в стандартных состояниях, I – потенциал ионизации, F – сродство к электрону, общее число атомов (ионов) в элементарной ячейке m = k + l, где k – число катионов, а l – число анионов. Взаимосвязь между энергией атомизации E и энергией решетки U для кристалла $M_k X_l$ демонстрируется на рис. 1.1.

В выражение полной статической энергии сцепления кристалла (1.2), рассчитываемой при атомистическом компьютерном моделировании, как показано в ряде работ [*Урусов В.С., Дубровинский Л.С.*, 1989; Urusov V.S., Eremin N.N., 1997; Еремин Н.Н., Урусов В.С., 1999; Urusov V.S., 2002], помимо структурной энергии $E_{\rm стр}$, содержащей дальнодействующий кулоновский вклад и вклады от более короткодействующих взаимодействий, входит еще и ΔE – энергия переноса заряда. Этот вклад является внутриатомным эффектом, описывающим работу, необходимую для отрыва внешних электронов от катионов и для присоединения их к анионам. В окончательном виде статическая энергия кристалла выражается следующей суммой отдельных вкладов:



Рис. 1.1. Взаимосвязь между энергией решетки, энергией переноса заряда и энергией атомизации для кристалла M_kX_l.

$$E_{\text{crar}} = E_{\text{crp}} + \Delta E = \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i \neq j \neq k} U_{ijk} + \Delta E.$$
(1.16)

Для однозарядных анионов (например, в случае гидридов, галогенидов) термохимический цикл Борна–Габера [Урусов В.С., 1975] в виде (1.14) является точно определенным, так как значения сродства к электрону F для галогенов и водорода хорошо известны. Таким образом, сравнение теоретических и эмпирических значений U может быть проведено без всяких оговорок. Однако термохимическая оценка энергии решетки в форме (1.14) невозможна для многих других классов соединений из-за нестабильности в свободном виде (в газовой фазе) таких многозарядных ионов, как O²⁻, S²⁻, N³⁻ и т.д. Другими словами, для таких анионов отсутствуют экспериментальные значения F и рассчитанную величину структурной энергии невозможно сопоставить с различными экспериментальными оценками энергии сцепления в кристалле. Их теоретические значения сродства к электрону сильно отрицательны, поэтому все эти анионы не присутствуют в свободном состоянии, будучи в газовой фазе нестабильными. Например, оцененные (решением обратной задачи) значения $\sum F$ равны: для $O^{2-}-680(60)$ кДж, для S²⁻ –410(60) кДж, для Se²⁻ –490(60) кДж, для Te²⁻ = –400(80) кДж и для N³⁻ –2150(200) кДж [*Урусов В.С.*, 1975]. Эти значения сродства к двум и трем электронам являются фиктивными, поэтому так называемые «термохимические» значения энергий решеток для всех кристаллов, содержащих такие многозарядные ионы, оказываются виртуальными.

Проблема минимизации энергии кристалла актуальна и при моделировании в частично ионном приближении с учетом парциальных (эффективных) атомных зарядов, но без явного включения ΔЕ. На первый взгляд, рассчитанная таким методом структурная энергия кристалла Естр вообще не может быть сопоставлена с какой-либо экспериментально измеряемой величиной: ни с эмпирическим значением энергии решетки U, ни с энергией атомизации E. Tak, рассчитанная структурная энергия форстерита Mg₂SiO₄ с частично ковалентными потенциалами [Catti M., 1981] равна -8470 кДж/моль, а рассчитанная с другим набором параметров [Price G.D., Parker S.C., 1984] равна -8850 кДж/моль, тогда как величина термохимической оценки энергии решетки составляет приблизительно -20500 кДж/моль, а энергии атомизации около -4000 кДж/моль [Урусов В.С., Дубровинский Л.С., 1989]. Более того, легко показать, что увеличение зарядов атомов (степени ионности связи анион-катион f) без учета вкладов энергии переноса заряда ΔE в полный потенциал уменьшает величину структурной энергии и приближает ее к значению U, тогда как уменьшение f приближает эту величину к значению энергии атомизации Е (рис. 1.2), т.е. функция $E_{crp}(f)$ не имеет минимума.

В этой связи возникает проблема оценки величины ΔE при любом заданном значении эффективного заряда атома в кристалле, который, в отличие от атома или иона в свободном состоянии, может принимать любые промежуточные нецелочисленные значения. В качестве начального приближения энергия последовательной ионизации атома $\Delta E(q)$ может быть выражена как степенная функция от q(q - степень ионизации, или число электронов в валентной оболочке)[Jorgensen C.K., 1962]:

$$\Delta E(q) = \alpha q + \beta q^2 + \gamma q^3 + \dots \qquad (1.17)$$

Принимая за 0 энергию нейтрального атома в основном состоянии (q = 0) и пренебрегая всеми членами со степенями n > 2, можно оценить коэффициенты уравнения (1.17) следующим образом:



Рис. 1.2. Зависимость рассчитанной величины структурной энергии стишовита SiO₂ от степени ионности связи Si-O согласно [*Urusov V.S., Eremin* N.N., 1995].

$$\begin{cases} \frac{\alpha = \frac{1}{2}(3I_1 - F)}{\beta = \frac{1}{2}(F - I_1)}, \end{cases}$$
(1.18)

где I₁ – первый потенциал ионизации катиона. Такой способ оценки энергии переноса заряда является вполне адекватным для одновалентных атомов в кристаллах щелочных галогенидов [Ferreira R.J., 1964] и даже для двухвалентных металлов в галогенидных молекулах [Evans R.S., Huheey G.E., 1970] и кристаллах [Урусов В.С., Дудникова В.Б., 1985]. Полученные таким образом результирующие значения Е находятся обычно в хорошем согласии с экспериментальными величинами энергии атомизации. Однако применение простой степенной функции вида (1.17) для соединений с многовалентными атомами, валентная оболочка которых не ограничена электронным уровнем одной симметрии, не оправдано, так как такая модель последовательной ионизации систематически занижает значения ΔE и, следовательно, завышает итоговые значения энергии атомизации (рис. 1.3 на цветной вклейке) [Урусов и др., 1994]. Это связано с тем, что в кристалле многовалентный атом находится обычно в некотором гибридном валентном состоянии и, следовательно, его ионизация существенно отличается от

последовательной ионизации свободного изолированного атома. Поэтому для описания процесса ионизации атома в кристалле функция переноса заряда должна быть существенно модернизирована. Попытки такой модификации предпринимались рядом авторов (см., например. [Watson R.E., Bennett L.H., Davenport J.W., 1983; Дубровинский Л.С., 1986; Урусов и др., 1994]). Так, в работе [Дубровинский Л.С., 1986] энергия переноса заряда оценивалась по квадратичному полиному, найденному эмпирически для интервала 0.5 < f < 0.75 для ряда оксидов и силикатов. В граничных точках интервала значения полинома были равны сумме двух и трех последовательных потенциалов ионизации Si, Ti, Sn и других четырехвалентных катионов. Далее выбирались хорошо изученные экспериментально соединения, для которых рассчитывалась структурная энергия. Энергия переноса заряда определялась как разность между экспериментальной энергией атомизации и структурной энергией. В качестве аналитического вида полинома применялся квадратичный трехчлен, параметры которого находили процедурой МНК-оптимизации на основании множества определенных эмпирически энергий переноса заряда. Очевидно, что вне указанного интервала такой подход не применим вовсе.

В более поздней работе [Урусов и др., 1994] ионизация четырехвалентных катионов Si, Ge, Sn и Ti описывалась параболической зависимостью, определяемой следующими тремя точками: 1 – величина полной ионизации катиона (сумма четырех последовательных потенциалов ионизации), 2 – нуль при q = 0; 3 – значение средневзвешенной по всем электронным уровням одноэлектронной энергии ε , определяемой следующим выражением:

$$\varepsilon = \frac{n\varepsilon_s + m\varepsilon_{p(d)}}{n+m},\tag{1.19}$$

где n – число s-, а m – число p(d)-электронов в валентной оболочке. Однако, как показано на рис. 1.3, такие синтетические кривые учета энергии переноса заряда разумно описывают процесс катионной ионизации только в некотором ограниченном интервале степени ионности связи катион–анион. Причина такого положения заключается в том, что для многовалентных атомов в общем случае необходимо использовать некоторый метод смешения энергий отдельных валентных уровней энергий (например, энергий ионизации *s*- и *p*-электронов или *s*-, *p*- и *d*-электронов). Принцип такого смешения в случае частичной ионизации, вообще говоря, неизвестен. Таким образом, эта проблема еще ожидает своего более строгого решения. Один из возможных вариантов решения этой задачи представлен в главе 2. Тем не менее наиболее важный вывод из всего предыдущего состоит в следующем: если по каким-либо причинам оценка энергии переноса заряда ΔE затруднена или не может быть выполнена вообще (например, недостаточно спектроскопических данных о валентном состоянии атомов), то полная процедура минимизации энергии атомизации кристалла $E_{\rm ar}$ не обязательно должна проводиться до конца. В таком случае исходные парциальные (эффективные) заряды атомов могут быть фиксированы или предписаны как параметры кулоновского потенциала, а минимизация структурной энергии $E_{\rm стр}$ проводится как в отношении всех остальных переменных в потенциалах межатомного взаимодействия (координат атомов, параметров решетки, параметров отталкивания и т.п.), так и путем оптимизации парциальных зарядов, если это приводит к улучшению качества потенциала.

1.2. ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖИОННОГО И МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Метод атомистического моделирования кристаллических структур основан на поиске такого взаимного расположения атомов в элементарной ячейке, при котором величина $E_{\rm стат}$ (или $E_{\rm стр}$) принимает наименьшее значение. Следовательно, первым этапом для проведения расчетов является определение энергетических параметров взаимодействия атомов и ионов друг с другом. Проблема выбора межатомных потенциалов – одна из центральных в компьютерном моделировании структуры и свойств неорганических кристаллов [*Burnham C.W.*, 1990]. В отличие от органических кристаллов, для них характерны существенные величины зарядов атомов (ионов), приближающиеся (по абсолютной величине) для ряда соединений к формальным валентностям. Поэтому одним из основных членов в выражении (1.2) является кулоновское взаимодействие заряженных частиц, дающее значительный электростатический дальнодействующий вклад в структурную энергию.

1.2.1. Кулоновское взаимодействие

В ионных кристаллах атомы всех химических элементов стремятся к тому, чтобы в процессе химического взаимодействия путем отдачи или присоединения электронов достичь наиболее устойчивой и сферической по форме конфигурации соседнего по Периодической системе Д.И. Менделеева инертного газа. В этом процессе атомы приобретают электрический заряд, становятся положительно или отрицательно заряженными ионами – катионами или анионами. Объединение катионов и анионов в молекулу или кристалл осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов.

В молекуле $M^{z^+}X^{z^-}$ заряды взаимодействуют (опуская коэффициент $4\pi\epsilon_0$) с силой $\frac{z^2e^2}{R^2}$ и энергией $-\frac{z^2e^2}{R}$, где R – расстояние между центрами двух сферических ионов, т.е. межъядерное расстояние. В ионном кристалле электростатический потенциал, создаваемый кулоновским взаимодействием каждого иона со всем его окружением

 φ , описывается бесконечным знакопеременным рядом: $\varphi = \sum_{ij} \frac{z_i z_j}{R_{ij}}$.

Например, в структурном типа галита NaCl каждый ион окружен 6 ионами противоположного знака на кратчайшем межатомном расстоянии R, затем 12 ионами того же знака на расстоянии $R\sqrt{2}$, затем 8 ионами противоположного знака на расстоянии $R\sqrt{3}$ и т. д. Такие ряды относятся к плохо сходящимся. Теория их сходимости разрабатывалась на протяжении XX в. многими учеными, в том числе Маделунгом, Борном, Эвьеном, Эвальдом, Берто и рядом других: [Madelung E., 1918; Ewald P.P., 1921; Evjen H.M, 1932; Борн М., Хуан К., 1958; Ziman J.M., 1964; Tosi M.P., 1964]. С применением современных вычислительных средств и соответствующих алгоритмов ускорения сходимости [Greengard L., Rokhlin V., 1987; Petersen H.G. et al., 1994; Essmann U. et al., 1995] расчет сумм таких рядов с любой степенью точности для разнообразных кристаллических структур сейчас не представляет никакой проблемы. Чтобы найти кулоновскую составляющую статической структурной энергии $E_{\text{стат}}^{\text{кул}}$, нужно умножить потенциал φ на число ионов в грамм-молекуле MX (равное 2N в случае кристалла NaCl, где N – число Авогадро) и разделить на 2, поскольку каждое парное взаимодействие относится к двум ионам:

$$E_{\rm crat}^{\rm kyn} = \varphi N = -NA \frac{z^2 e^2}{R} \,. \tag{1.20}$$

Здесь A – так называемая константа Маделунга, получаемая в результате суммирования бесконечного ряда по всем парам ионов в структуре и нормированная на кратчайшее межатомное расстояние R. Константа Маделунга является постоянной, характеристичной для конкретной геометрии структуры. Знак минус в (1.20) указывает на то, что в целом электростатические кулоновские силы ответственны за притяжение. Сводка констант Маделунга для различных структурных типов приведена в книге [*Урусов В.С.*, 1975].

1.2.2. Парные короткодействующие потенциалы

Уравнение (1.20) справедливо лишь для совокупности точечных зарядов, кратчайшее расстояние между которыми не может быть меньше R. Однако атомы и ионы могут до известной степени деформироваться. По мере сближения ионов их электронные оболочки как следствие принципа Паули начинают отталкиваться друг от друга, и силы отталкивания быстро возрастают по мере уменьшения R. Поэтому в уравнение, описывающее общую энергию сцепления, должны быть в обязательном порядке включены также короткодействующие потенциалы отталкивания между парами сближающихся ионов.

Из используемых в настоящее время методом атомистического моделирования нескольких десятков парных потенциалов разнообразных форм [Gale J.D., Rohl A.L., 2003] наибольшее распространение получили семь, аналитический вид которых приведен в табл. 1.1. На практике чаще всего стараются использовать потенциалы в форме Букингема или Леннард–Джонса, так как из опыта следует, что наиболее точно межионное отталкивание описывается обратностепенной или экспоненциальной зависимостью. В таком случае полное взаимодействие между ионами будет описываться суммой отрицательного кулоновского и положительного короткодействующего вклада. На рис. 1.4 приведены отдельные составляющие типичной зависимости потенциальной энергии парного взаимодействия в ионном кристалле (на примере сильвина KCl) от межатомного расстояния: энергия кулоновского притяжения 1 и энергия отталкивания 2. Вид суммарной кривой 3 показывает, что на дальних расстояниях всегда преобладают силы притяжения между разноименно заряженными атомами. Однако по мере сближения ионов роль короткодействующих сил все более возрастает. На кривой 3 виден минимум на некотором равновесном расстоянии R₀, при котором соблюдается равенство сил притяжения и отталкивания в состоянии статического равновесия (T = 0 K): $\begin{pmatrix} \partial E_{\text{стат}} \\ \partial R \end{pmatrix}_{R} = 0$. На расстояниях $R < R_0$ оттал-

кивание возрастает намного быстрее притяжения, что делает крайне невыгодным взаимное расположение частиц на близких расстояниях.

Название потенциала / англий- ский перевод	Тип	Аналитический вид потенциала	Примечания
1	2	3	4
Букингем / Buckingham	Парный	$A \exp(\frac{-r}{\rho}) - \frac{C}{r^6}$	Потенциал задается для двух ионов, <i>r</i> – расстояние между
Леннард–Джонс / Lennard– Jones	Парный	$A/_{r^m} - C/_{r^6}$	ними
Mopse / Morse	Парный	$D[(1 - \exp(-\sigma(r - r_0)))^2 - 1]$	
Гармонический (с возможно- стью включения ангармониче- ских вкладов) / Harmonic	Парный	$\frac{1}{2}k_2(r-r_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(r-r_0)^3 + \frac{1}{24}k_4(r-r_0)^4$	
Полиномиальный / Polynomial	Парный	$c_0 + c_1 r + c_2 r^2 + c_3 r^3 + c_4 r^4 + c_5 r^5$	
«Общий»/ General	Парный	$\frac{A \exp(\frac{-r}{\rho})}{r^m} - \frac{C}{r^n}$	
«Пружина»/ Spring	Внутриатом- ный	$\frac{1}{2}k_2r^2 + \frac{1}{24}k_4r^4$	Потенциал задается для атома, состоящего из остова и внеш- ней оболочки, <i>r</i> – расстояние между ними
Аксельрод–Теллер / Axilrod– Teller	3-частичный	$k \frac{(1+3\cos(\Theta_{123}) \cdot \cos(\Theta_{231}) \cdot \cos(\Theta_{312})}{r_{12}^3 \cdot r_{13}^3 \cdot r_{23}^2}$	Потенциал задается для трех ионов: 1-2-3

Таблица 1.1. Наиболее распространенные в методе атомистического моделирования тины короткодействующих потенциалов

Окончание таблицы 1.1

30

31

1	2	3	4
Угловой трехчастичный гармо- нический (с возможностью включения ангармонических вкладов) / Three harmonic	3-частичный	$\frac{1}{2}k_2(\Theta - \Theta_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(\Theta - \Theta_0)^3 + \frac{1}{24}k_4(\Theta - \Theta_0)^4$	Ион 1 — центральный, Θ — угол между векторами r_{12} и r_{13} .
Юри–Брэдли/ Urey–Bradley	3-частичный	$\frac{1}{2}k_2(r_{23}-r_{23}^0)^2$	Ион 1 – центральный, r_{23}^0 – оп- тимальное расстояние между ионами 2 и 3
Потенциал кручения / Torsional	4-частичный	$k_4(1\pm \cos(n\phi-\phi_0)$	Потенциал задается для четы- рех ионов 1-2-3-4. Угол круче- ния φ определяется как угол между плоскостями, в которых лежат ионы 1-2-3 и 2-3-4
«Внеплоскостной» / Out of plane	4-частичный	$k_2d^2 + k_4d^4$	Потенциал задается для четы- рех ионов 1-2-3-4, <i>d</i> определя- ется как расстояние от иона 1 до плоскости 2-3-4

and the second difference of the second differ

-

in the second second



Рис. 1.4. Зависимость энергии парного взаимодействия K-Cl в сильвине от межионного расстояния: 1 – притяжение, 2 – отталкивание, 3 – результирующая кривая.

Отметим также асимметрию результирующей кривой 3 в области энергетического минимума, обеспечивающую ангармонизм тепловых колебаний и как следствие – объемное термическое расширение кристалла.

Потенциал Букингема $A\exp(\frac{-r}{\rho}) - \frac{C}{r^6}$ представляет собой сочетание потенциала отталкивания в экспоненциальной форме по Борну–Майеру [Born M., Mayer J.E., 1932] с добавлением главной связывающей составляющей (- C/r^6) дисперсионного вклада. Отметим, что введение дисперсионного вклада, несущего физически обоснованную, но малую энергетическую связывающую добавку, приводит к ограничению эффективной сферы действия потенциала. Если потенциал отталкивания Борна–Майера не ограничен по зоне действия (см. рис. 1.5, *a*), то введение дисперсионного члена не позволяет использовать потенциал Букингема на малых межатомных расстояниях ($r < r_{MHH}$) при нахождении энергетического минимума (рис. 1.5, *б*). Это обстоятельство стоит учитывать при задании стартовых атомных по-



Рис. 1.5. Общий вид потенциалов отталкивания в форме Борна–Майера (*a*) и Букингема (*б*).

зиций: малые расстояния между атомами могут привести к «слипанию атомов» и бессмысленным результатам.

В отличие от потенциала Букингема, потенциал Леннард–Джонса $\frac{A}{r^m} - \frac{C}{r^6}$ (представляющий собой комбинацию отталкивания по Борну–Ланде [Born M., Lande A., 1918] и дисперсионной составляющей) применим на любых межатомных расстояниях (рис. 1.6). Для этого в потенциале Леннард–Джонса всегда накладывается условие m > 6 (обычно m принадлежит интервалу от 9 до 12). С другой стороны, считается, что потенциал Букингема более точно описывает характер взаимодействия пары атомов на расстояниях, соответствующих типичным длинам химических связей. В связи с этим иногда используют комбинированный, или так называемый «общий», потенциал (табл. 1.1). С одной стороны, он ведет себя как монотонная функция на оптимальных для конкретных атомных пар межатомных расстояниях, а с другой – при правильно подобранных параметрах потенциала он лишен основного недостатка потенциала Букингема.

Полиномиальный потенциал вида $c_0 + c_1r + c_2r^2 + c_3r^3 + c_4r^4 + c_5r^5$ позволяет сконструировать произвольный вид и форму энергетического минимума на оптимальном межатомном расстоянии, но наличие в общем случае нескольких экстремумов (и большого числа параметров) сильно ограничивает его эффективную зону действия и требует особой аккуратности при его использовании.

Принципиальным отличием существенно ковалентного связывания от ионного взаимодействия являются направленность химической связи и меньшая роль кулоновского взаимодействия. Как след-



Рис. 1.6. Общий вид потенциалов отталкивания Борна–Ланде (*a*) и Леннард–Джонса (*б*).

ствие этого, происходит локализация избыточной электронной плотности в пространстве между взаимодействующими атомами. Поэтому пара атомов, соединенных такой связью, будет испытывать энергетический «дискомфорт» как при уменьшении, так и при увеличении оптимального расстояния r_0 . Сильная асимметрия потенциальной ямы (рис. 1.4), образуемая кулоновским вкладом и короткодействующим отталкиванием в форме Букингема и Леннард–Джонса, в этом случае не будет отражать истинную картину межатомного существенно ковалентного взаимодействия, так как энергетические затраты на удлинение связи в этом случае окажутся слишком малы. Для более корректного описания существенно ковалентного взаимодействия в области равновесных расстояний часто используют либо гармонический потенциал, либо потенциал Морзе, либо их сочетание (табл. 1.1).

Основное отличие этих потенциалов в том, что гармонический потенциал является отталкивающим во всем интервале, кроме точки минимума на оптимальном расстоянии r_0 , в котором он принимает нулевое значение (рис. 1.7). Добавление дополнительных ангармонических вкладов 3-го и большего порядка приводит к его асимметричному поведению относительно оптимального расстояния. Потенциал Морзе вообще является универсальным – в области r_0 он носит связывающий характер, а на ближних расстояниях – отталкивающий (см. рис. 1.7). Это позволяет использовать его при описании кристалла, состоящего из незаряженных частиц, т.е. вообще без кулоновской составляющей. Считается, что потенциал в форме Морзе в целом более корректно описывает ковалентное связывание, чем гармонический потенциал. Однако асимметричный вид области минимума потенциала Морзе требует особой аккуратности при его применении для



Рис. 1.7. Общий вид потенциала Морзе (*a*) и гармонического потенциала (*б*) (без ангармонического вклада); *в* – совместное использование потенциала Морзе и гармонического потенциала.

ряда расчетов, особенно для расчета примесей в крупных полостях кристаллической структуры. Проиллюстрируем это на примере. Допустим, что катион А находится в тетраэдрическом кислородном окружении и все длины связей равны оптимальному для этой пары атомов расстоянию А-О. Такой идеальный случай отвечает минимуму на кривой парного потенциала Морзе. При искажении полиздра (два расстояния укорачиваются и два удлиняются на одинаковое расстояние Δr) энергия повышается на величину $2\Delta E_1 + 2\Delta E_2$. Заметим, что такое искажение незначительно изменяет объем координационного полиэдра и катиону А геометрически по-прежнему достаточно комфортно находиться в таком искаженном тетраэдре. Однако если все четыре расстояния удлинятся и полиэдр станет заведомо крупным для катиона, то структурная энергия повысится на заведомо меньшую величину $4\Delta E_2$ (рис. 1.7). Таким образом, потенциал Морзе будет систематически недооценивать энергетические затраты на размещение небольшого по размерам иона в крупной структурной полости. В таких случаях его необходимо использовать совместно с гармоническим отталкивающим потенциалом, который стабилизирует межатомные расстояния А-О в области r₀ (рис. 1.7 в).

1.2.3. Учет дисперсионного взаимодействия и поляризуемостей атомов

Кулоновские и парные взаимодействия используют представления о сферически симметричном ионе, тогда как реальные атомы, ионы и молекулы представляют собой более сложные пространственные зарядовые распределения. В связи с этим, во-первых, в уравнения межатомных потенциалов вводятся дополнительные члены, описывающие дисперсионные ван-дер-ваальсовы силы, а во-вторых, используют так называемую «оболочечную» модель атома.

Электрическое поле мгновенного диполя некоторого атома взаимодействует с таким же диполем в любом соседнем атоме, если они достаточно сближены, и вследствие этого происходит их взаимная ориентация, как показано схематически на рис. 1.8 для четырех электронов в молекуле Не2. На этой схеме видно, что с целью уменышения отталкивания электроны стремятся быть как можно дальше друг от друга не только внутри каждого атома, но и в соседних атомах. Такая синхронизация движений электронов всегда приводит к тому, что между атомами возникают относительно слабые силы притяжения и отталкивания. В отличие от кулоновских сил, ван-дерваальсовы силы притяжения являются намного более короткодейст-вующими: их потенциал пропорционален r^{-6} . Дисперсионные силы отталкивания еще быстрее убывают с ростом межионного расстояния: их потенциал аппроксимируется функцией r^{-12} , поэтому при практических расчетах для неорганических кристаллов их обычно во внимание не принимают. Дисперсионные силы притяжения обычно добавляют к потенциалу отталкивания Борна-Майера или Борна-Ланде с образованием комбинированных потенциалов Букингема либо Леннард–Джонса (табл. 1.1). Отметим, что кристаллов, в которых межмолекулярные связи обусловлены только силами Ван-дер-Ваальса, очень немного. Такие молекулярные кристаллы (например, N₂, O₂, Cl₂, CH₄, CO, инертные газы) легко превращаются в пар. Поэтому по отношению к этим силам более важно подчеркнуть, что они носят универсальный характер и присутствуют при описании межатомных взаимодействий в качестве второстепенного вклада, которым, во многих случаях (например, при структурном моделировании минералов, в которых вклад от дисперсионных взаимодействий мал) можно и пренебречь.

Роль дисперсионных сил возрастает для молекул или атомов с большой поляризуемостью, обусловленной смещением электронных оболочек атомов и ионов под действием электростатического потенциала кристалла. В результате, внешняя и более слабо связанная с ос-



Рис. 1.8. Схема синхронизации движений двух пар электронов в соседних атомах молекулы He₂.

товом электронная оболочка сдвигается на некоторое расстояние в направлении вектора напряженности поля. Такой эффект электронной поляризуемости атома и возникновения постоянного диполя в общем случае прямо пропорционален объему иона и, следовательно, играет существенную роль для относительно крупных анионов и существенно меньшую – для катионов. Для включения в расчет энергии межатомного взаимодействия такого вклада в методе атомистического структурного моделирования используют так называемую оболочечную модель, впервые предложенную Диком и Оверхаузером [Dick B.G., Overhauser А.W., 1958]. В рамках этой модели поляризуемый атом разбивается на две частицы: «остов», с массой, равной общей атомной массе (англ. core), и невесомую «оболочку» (англ. shell) (рис. 1.9). Суммарный заряд атома представляет собой сумму заряда остова и оболочки. Между собой остов и оболочка взаимодействуют при помощи так называемого «пружинного» потенциала (табл. 1.1). Оболочка является точкой приложения внешних потенциалов и, таким образом, экранирует остов от всех остальных электростатических и короткодействующих взаимодействий. Отметим также, что использование оболочечного потенциала помогает в неявном виде учесть и эффекты ковалентности - заряд на оболочке может быть достаточно произвольным и отличаться от формальной валентности атома. Как показывают многочисленные расчеты, проведенные различными исследователями, использование таких оболочечных моделей атома позволяет в подавляющем большинстве случаев улучшить согласие экспериментальных и рассчитанных структурных характеристик кристалла. Однако это приводит к удвоению эффективного числа частиц в элементарной ячейке и, следовательно, к существенному росту расчетного времени.

1.2.4. Трех- и четырехчастичные взаимодействия

Несмотря на то что в ряде случаев сумма всех парных взаимодействий в кристалле с достаточной точностью определяют E_{crat} по выра-



Рис. 1.9. Смещение внешней электронной оболочки относительно остова под действием электростатического поля имитируется оболочечной моделью. Общий заряд иона равен $q_{(остов)} + q_{(оболочка)}$ где k – параметр жесткости потенциала «остов–оболочка».

жению (1.2), чаще всего приходится учитывать вклады более высоких порядков. Например, как было продемонстрировано в огромном количестве работ, посвященных структурному моделированию силикатов, для их наиболее важной структурной единицы – кремнекислородного тетраэдра SiO₄ – использование только парных потенциалов не может обеспечить правильную геометрию ближайшего окружения катиона, отвечающую sp^3 -гибридизации валентных орбиталей атома кремния. Это связано с тем, что для соединений с тетраэдрической или треугольной координацией катионов особенно важно учесть взаимное отталкивание валентных электронов на связях (а также в областях локализации неподеленных электронных пар).

Для дополнительной стабилизации валентных углов в координационных полиэдрах требуется введение трехчастичных энергетических вкладов, описываемых либо трехчастичным гармоническим потенциалом, либо потенциалом Юри–Бредли (табл. 1.1). Первый из них фиксирует «оптимальный» угол при катионе, равный 109°28', а второй – расстояние анион–анион (в случае катион-центрированного полиэдра), например r_{0-0} (рис. 1.10). Между сильно поляризованными крупными анионами могут в определенных условиях также возникать трехчастичные взаимодействия, но уже дисперсионного характера, которые в работе [*Axilrod P.M., Teller E.*, 1943] предложено описывать потенциалом, названным впоследствии их именем (Axilrod–Teller) (табл. 1.1).

Однако даже введение трехчастичных потенциалов не позволяет в ряде специфических случаев правильно описать геометрию сложных атомных группировок. В этом случае прибегают к четырехчастичным межатомным потенциалам, аналитический вид двух из них, наиболее распространенных, приведен в таблице 1.1. Один из них носит название потенциала кручения (англ. torsion), обеспечивающего опти-


Рис. 1.10. Трехчастичный гармонический потенциал (*a*) и потенциал Юри–Бредли (*б*) для SiO₄ тетраэдра.

мальную взаимную угловую ориентацию ϕ_0 двух связей «1-2» и «3-4» относительно центральной оси «2-3» (рис. 1.11, *a*). Альтернативным способом описать взаимную координацию четырех частиц является так называемый «внеплоскостной» потенциал (англ. *out of plane*), препятствующий атому «4» выходить из плоскости, задаваемой тремя другими атомами «1-2-3» (рис. 1.11, *б*).

Эти потенциалы играют существенную роль в органических молекулах, но в ряде случаев используются и для описания четырехчастичных взаимодействий в неорганических кристаллах. Так, «внеплоскостной» потенциал может быть с успехом использован для фиксации катиона вне плоскости кислородного треугольника в боратах и карбонатах в том случае, когда эффект от использования трехчастичного гармонического потенциала с оптимальным углом 120° недостаточен для описания истинной геометрии этих радикалов.

Отметим, что некоторые межатомные взаимодействия, проявляющиеся, например, при существенно металлическом характере химической связи, не могут быть корректно описаны даже с помощью вышеизложенных взаимодействий. В таком случае приходится прибегать к более сложным моделям, требующим учета многочастичных взаимодействий, что приводит к существенному росту вычис-



Рис. 1.11. Четырехчастичные потенциалы: *а* – схема, иллюстрирующая действие потенциала кручения, *б* – схема, иллюстрирующая действие «внеплоскостного» потенциала.

лительных затрат. Несмотря на это, модели, использующие такие взаимодействия, получили широкое применение при моделировании разнообразных интерметаллидов (сплавов). Наиболее результативной считается EAM модель (Embedded Atom Model – модель вложенных атомов), разработанная в работе [Sutton P., Chen. J., 1990]. Основные положения этой модели, успешно примененной для моделирования разнообразных сплавов, основаны на теории функционала плотности и основываются на постулате о том, что все свойства кристалла определяются пространственным перераспределением электронной плотности внутри элементарной ячейки. Таким образом, такие модели являются промежуточными между методами атомистического моделирования и расчетами «из первых принципов» и их описание выходит за рамки настоящего обзора. Подробное описание EAM модели приведено в работах [Cai J., Ye Y.Y., 1996; Gale J.D., Rohl A.L., 2003].

1.3. ПРОЦЕДУРЫ ПОИСКА И УТОЧНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛА

Знание оптимального набора межатомных потенциалов позволяет корректно описать все свойства кристалла, функционально связанные с ними, такие как равновесная геометрия моделируемой структуры, ее энергия сцепления, фононный спектр, механические, термодинамические и многие другие. Ряд этих свойств не всегда может быть измерен в результате различных экспериментов. В связи с этим атомистические расчеты с использованием оптимизированных значений межатомных потенциалов востребованы для решения широкого круга задач физики, химии и структурной минералогии. Именно этим объясняется постоянный интерес исследователей к изучению характера межатомного взаимодействия. Важно подчеркнуть, что в атомистическом моделировании достаточно часто (и успешно) применяется принцип «трансферабельности» межатомных потенциалов. Он заключается в том, что оптимизированный на некоторой относительно простой и изученной кристаллической структуре набор параметров потенциалов используется без существенных изменений для моделирования более сложных (часто даже гипотетических) соединений. Таким образом, удается получить неизвестную из эксперимента информацию об их структурах и свойствах.

Отметим, что принцип трансферабельности параметров межатомного взаимодействия давно используется как само собой разумеющийся при моделировании органических структур [Китайгородский А.И., 1971]. Известны наборы потенциалов, например MM3 [Allinger N.L., Zhou X.F., Bergsma J., 1994], описывающие межатомные взаимодействия для ограниченного числа легких атомов (С, H, O, N, S, P и т.д.), в которых основной вклад вносят короткодействующие дисперсионные силы. Эти потенциалы табулированы в компьютерных программах, таких как AMBER [Pearlman D.A. et al., 1995], или CHARMM [Brooks B.R. et al., 1983]. Однако попытки распространить такой универсальный подход на всю Периодическую систему (программы UFF [Rappe A.K. et al., 1992], ESFF [Barlow S. et al., 1996]) не могут быть признаны удачными. Это связано с тем, что, во-первых, для неорганических соединений ван-дер-ваальсовы силы составляют лишь незначительную добавку в общую энергию взаимодействия, во-вторых, разнообразие контактов между соседними атомами значительно больше, чем в органических кристаллах, и в-третьих, взаимодействие между атомами не ограничивается ближайшим окружением, а затрагивает весь кристалл целиком. В связи с этим в неорганической кристаллохимии принцип трансферабельности параметров потенциалов применим лишь внутри родственных групп минералов и соединений, в которых химическое связывание носит сходный характер.

Подчеркнем также, что сами параметры потенциалов не могут быть непосредственно измерены ни в одном эксперименте и основным источником сведений о межатомных взаимодействиях служат экспериментальные данные по свойствам кристаллов, эксперименты по образованию дефектов и т.д. В настоящее время широкое распространение получила процедура уточнения параметров потенциала с привлечением известных экспериментальных величин. Помимо структурной информации (координаты атомов, параметры элементарной ячейки) в их качестве могут выступать упругие и диэлектрические константы, величины теплоемкости и энтропии при заданной температуре и т.д. Существует ряд математических методов, позволяющих стандартизировать такую процедуру уточнения. Наибольшее распространение получили метод наименьших квадратов (МНК) во всех его разновидностях и метод максимального правдоподобия [Идье В, и др., 1976; Денисов В.Н., 1977; Альберт А., 1977]. Если число оптимизируемых параметров невелико, то возможно применение процедуры статистических испытаний (разновидность метода Монте-Карло [Соболь Н.М., 1968]). Процедуру уточнения параметров потенциалов можно условно изобразить в виде блок-диаграммы, приведенной на рис. 1.12.

Отметим, что число оптимизируемых одновременно параметров потенциала *п* должно быть не больше (лучше в несколько раз меньше), чем число известных из эксперимента структурных или других характеристик кристалла т. Поэтому на стадии разработки модели желательно использовать, во-первых, максимально полную экспериментальную информацию об объекте исследования, а во-вторых, без необходимости не усложнять саму модель потенциалов. Так, при моделировании ромбического форстерита М. Катти [Catti M., 1981] оптимизировал следующие параметры потенциалов: эффективные заряды атомов, их радиусы и параметры потенциалов Букингема. В стартовом наборе потенциалов присутствовало 13 переменных величин. Для их уменьшения Катти использовал данные рентгеновского эксперимента по распределению электронной плотности в периклазе MgO, которые позволили ему зафиксировать некоторые значения (в частности, заряд на атоме Mg и его радиус) и уменьшить число переменных до пяти, которые были оптимизированы системой из девяти уравнений.

При проведении такой оптимизации параметров следует иметь в виду, что часто к экспериментально наблюдаемой зависимости могут приводить различные наборы потенциалов. В этом случае экспериментальное подтверждение теоретической модели еще не свидетельствует о ее истинности, так как является условием необходимым, но недостаточным. Более того, возможность нахождения успешного соотношения параметров такой процедурой далеко не бесспорна и зависит от того, насколько корректно были выбраны сама модель и стартовые условия. Успех процедуры оптимизации модели во многих случаях обеспечивается лишь при достаточно правильном начальном задании значений оптимизируемых величин. Ни в коем случае нельзя идеализировать процедуру оптимизации, приведенную на блок-диаграмме – ее возможный успех достигается лишь при правильном задании стартовых величин. Это указывает на важность теоретического нахождения формы межатомных потенциалов. Априорное задание аналитической зависимости из некоторой теории при-



Рис. 1.12. Схема проведения оптимизации параметров межатомных потенциалов.

водит к более реалистическим потенциалам, позволяющим воспроизвести целый набор кристаллических свойств.

Полуэмпирический характер потенциалов межатомного взаимодействия проявляется особенно отчетливо при определении параметров отталкивания в форме Букингема и Морзе. Остановимся здесь лишь на наиболее распространенных приемах задания стартовых значений этих потенциалов. Более подробный анализ различных способов отыскания значений парных потенциалов можно найти в книге Урусова и Дубровинского [Урусов В.С., Дубровинский Л.С., 1989].

1.3.1. Определение параметров потенциала отталкивания

На настоящее время существует большое число методических приемов, позволяющих если не точно определить функциональную форму отталкивания для каждой определенной атомной пары, то хо-

тя бы оценить стартовые значения параметров потенциала для их последующего уточнения. Один из наиболее распространенных методов определения параметров отталкивания – использование информации об упругих свойствах кристаллов. Эту процедуру использовал еще М. Борн в начале XX в. на примере кубических ионных кристаллов [Борн М., Хуан К., 1958]. Исходя из взаимосвязи объемной сжимаемости кристалла и второй производной энергии решетки по межатомным расстояниям, он предложил следующее уравнение, связывающее параметры отталкивания ρ со сжимаемостью кристалла:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{2}{r_0} + \frac{9VK}{A},$$
(1.21)

где r_0 – кратчайшее межатомное расстояние, K – модуль всестороннего сжатия, а A – константа Маделунга.

Разновидностью потенциала отталкивания Букингема является потенциал Гилберта, в котором параметр $_i\rho_i$ делится на вклады от каждого атома: $\rho_{ij} = \rho_i + \rho_j$, а межатомное расстояние представляется как сумма радиусов ионов. Нарайан и Рамасешан [*Narayan R., Ramaseshan S.*, 1978] показали, что индивидуальные ионные вклады p_i напрямую зависят от числа электронов в электронной оболочке катиона. В работах [*Ioda Y.*, 1976; *Narayan R., Ramaseshan S.*, 1978, 1979; *Catlow C.R.A.*, 1986] были получены параметры отталкивания для всех ионов щелочных галогенидов. Детали такого определения ρ_{ij} и уравнения пересчета параметров Гилберта в параметры Букингема приведены в работе [*Kunz M., Armbruster T.*, 1992].

Вопрос задания параметров потенциала отталкивания неоднократно исследовался и теоретическими методами. После очень раннего квантово-механического исследования Зенера [Zener C., 1931] стало очевидным, что «жесткость» связи 1/р непосредственно связана с первыми потенциалами ионизации атомов:

$$\frac{1}{\rho} = \sqrt{2}(\sqrt{I_i} + \sqrt{I_j})$$
 (1.22)

(здесь потенциалы ионизации *I* выражены в атомных единицах (1 а.е. = 27.212 эВ)). Как было показано впоследствии (см., например, [*Урусов В.С.*, 1975]), зависимость (1.22) еще не раз подтверждалась последующими расчетами. Несколько позже [*Urusov V.S.*, 1995] Урусов показал, что использование для кристаллов щелочных галогенидов эмпирического выражения параметров отталкивания:

$$\rho = 1.85 (\sum I^{1/2})^{-1}, \qquad (1.23)$$

обеспечивает согласие с экспериментальными значениями «жесткости» с ошибкой не более нескольких процентов. Здесь численный коэффициент 1.85 согласует единицы измерения ρ , выраженные в Å, с величиной потенциала ионизации, выраженного в эВ. Для других групп минералов и неорганических соединений (оксиды, халькогениды и т.д.) это выражение может служить нижней оценочной границей величины ρ_{ij} . Таким образом, выражение (1.23) может быть использовано и для этих групп соединений в качестве стартового значения параметра ρ_{ij} для последующей оптимизации.

Начиная с 1972 г. [Gordon R.G., Kim Y.S., 1972], Р. Гордон начал развивать свой подход, в основе которого также лежала неэмпирическая теоретическая оценка отталкивания между атомами. Это приближение получило название метода «модифицированного электронного газа» (англ. *MEG*). В МЕС-методе полная электронная плотность взаимодействующей ионной пары представляется как суперпозиция индивидуальных ионных плотностей, рассчитанных из атомных волновых функций Хартри–Фока, а соответствующие энергетические параметры отталкивания рассматриваются как функционалы электронной плотности. В работе [*Multhausen C., Gordon R.G.,* 1981] в это приближение были введены поправки на сжатие анионов и расширение катионов в электростатическом поле лигандов. Пост и Бэрнем использовали *MEG*-подход для отыскания параметров потенциала отталкивания для большого числа катион-анионных пар в неорганических кристаллах и минералах [*Post J.E., Burnham C.W.,* 1986].

Отметим, что уже достаточно долгое время параметры жесткости являются своего рода «визитной карточкой» определенной химической связи. Так, хорошо известно, что каждый кристалл галоидов щелочных металлов характеризуется своими собственными значениями параметров ρ_{ij} потенциала Борна–Майера [Борн М., Хуан К., 1958]. То же можно сказать и про кристаллы оксидов и халькогенидов щелочноземельных металлов [Jain V.K., Samker J., 1981], их фторидов и хлоридов [Sharma S.C. et al., 1986].

1.3.2. Параметры потенциала Морзе

Параметр D_{ij} в функции Морзе (табл. 1.1) имеет изначально физический смысл энергии диссоциации связи одинарной ковалентной связи *i-j*. Экспериментальная информация для некоторых пар атомов, чаще всего гомоатомных *i-i* пар, хорошо известна и может быть найдена в справочниках, например [Кондратьев В.Н. (ред.), 1962; Гурвич Л.В. (ред.)., 1974; Sanderson R.T., 1977; Urusov V.S., 1995]. Для гетероатомных связей *i-j* параметр D_{ij} может быть оценен по постулату Полинга о среднеарифметическом из энергий диссоциации простых ковалентных связей (с поправкой на координационное число):

$$D_{ij} = \frac{1}{2} (D_{ii} + D_{jj}).$$
(1.24)

Параметр r_{ij}^{0} потенциала Морзе оценивается как сумма ковалентных радиусов (либо среднее межатомное расстояние для изучаемой атомной пары). На параметр мягкости σ_{ij} потенциала в работах [*Урусов В.С.*, 1975; *Urusov V.S.*, 1995; *Burgi H.B., Dunitz J.D.*, 1987] предложено накладывать следующую связь с параметром жесткости ρ потенциала Борна–Майера:

$$\frac{1}{\rho_{ij}} = 2\sigma_{ij} , \qquad (1.25)$$

что уменьшает часто излишнюю свободу выбора параметров потенциала.

1.3.3. Параметры дисперсионных взаимодействий

В случае целесообразности введения в короткодействующие потенциалы дисперсионных вкладов, стартовые значения параметров *c_{ij}* дисперсионного взаимодействия можно оценить с помощью формулы Слейтера–Кирквуда [*Китайгородский А.И.*, 1971], однако чаще используют приближенную формулу Лондона [*Урусов В.С.*, 1975]:

$$c_{ij} = -\frac{3}{2} I_i I_j \alpha_i \alpha_j / (I_i + I_j), \qquad (1.26)$$

где I_i и I_j – первые потенциалы ионизации, а α_i и α_j – поляризуемости *i*- и *j*-го атомов, соответственно.

1.3.4. Априорная оценка эффективных зарядов атомов

Одной из наиболее сложных задач теоретической кристаллохимии является определение величины эффективного заряда, относящегося к каждому иону в кристаллической структуре. Опыт многочисленных исследователей наглядно показывает, что использование в структурном моделировании даже в качестве начальных величин интегральных зарядов ионов Z_i , Z_i не всегда оправданно. Достоинства и недостатки проведения моделирования как с формальными, так и с нецелочисленными зарядами обсуждаются ниже. Очевидно, что во многом успех (или неуспех) тестируемой модели межатомных потенциалов определяется разумностью выбора зарядовой модели. Положение осложняется тем обстоятельством, что в большинстве программ структурного моделирования заряды на атомах не могут выступать в качестве уточняемых параметров потенциалов межатомного взаимодействия и все модели без исключения оказываются исключительно зависимыми от разумности выбора физически обоснованной зарядовой модели. Безусловно, в таком случае полезно использовать доступную экспериментальную информацию, однако точно определенных «экспериментальных» величин зарядов атомов в кристалле не существует. Это связано с тем, что процедура их извлечения из данных о распределении электронной плотности сталкивается с проблемой ее разделения на индивидуальные атомные вклады, которая не имеет в принципе единственно верного однозначного решения. Впервые такой вопрос поставил еще на заре рентгеноструктурного анализа в 1926 г В.Л. Брэгг при расшифровке вместе с Дж. Вестом структуры берилла Be₃Al₂Si₆O₁₈ [Bragg WL., West J., 1926]. Впоследствии к этой задаче неоднократно возвращались на иных, более совершенных методических уровнях, например Малликен в 1955 г. [Mulliken R.S., 1955].

Рентгеноструктурный анализ является единственным прямым экспериментальным методом, с помощью которого можно определить зарядовые характеристики атома в кристалле [Цирельсон В.Г., 1993; Tsirelson V.G., Ozerov R.P., 1996]. Однако недостаточная строгость самого понятия «эффективный заряд» связана с присутствием в его определении слов «окрестность», «область» атома. Из-за существования области перекрывания атомных электронных плотностей деление заряда связи на атомные вклады довольно условно. В настоящее время существуют десятки способов разделения перекрывающейся части электронной плотности между соседними атомами. Одним из наиболее обоснованных является метод Бейдера [Bader R.F.W. et al., 1979, 1981], который основан на анализе топологии функции $\rho(x,y,z)$, характеризующей распределение электронной плотности в пределах атомного домена. Как известно, электронная плотность является фундаментальной характеристикой, которая экспериментально измеряется при определении структуры кристаллов и молекул. Функция $\rho(x, y, z)$ имеет конкретное значение в каждой точке и представляет скалярное поле, вид которого обусловлен силами. действующими на электронную плотность со стороны ядер атомов,

входящих в состав вещества. Бейдер показал, что топологические свойства этого поля в области каждого атома можно охарактеризовать с помощью критических точек, в которых первые производные $\rho(x, y, z)$ равны нулю. Таким образом, критические точки определяют положения максимумов, минимумов и седловых точек в распределении электронной плотности и именно по ним было предложено ограничивать области зарядового пространства каждого атома. Другой известный способ выделения атомных фрагментов принадлежит Хиршфельду – так называемый рецепт «держателя акций» (stockholder receipt), когда плотность перекрывания делится между соседями пропорционально электронному распределению в свободных атомах [*Hirshfeld F.L.*, 1977]. Предложены разнообразные схемы интегрирования заряда в выделенных тем или иным способом атомных фрагментах электронной плотности, например, в приближении «нерезких границ» (fuzzy boundary) Мосса и Коппенса [*Moss G., Coppens P.*, 1980].

Более простые методики, не требующие привлечения экспериментальной информации о распределении электронной плотности в кристалле, заимствованы из моделирования кристаллических структур молекулярных кристаллов. Они основаны на зависимости атомных зарядов от конечной геометрии выделенного атомного фрагмента и установления в нем в состоянии равновесия равенства таких производных от заряда величин, как электроотрицательности атомов. Наиболее известными считаются методика ЕЕМ выравнивания электроотрицательностей Мортье [Van Genechten K.A., Mortier W.J., Geerlings P., 1987], а также более усложненная QEq техника Раппе и Годдарда [Rappe A.K., Goddard III W.A., 1991]. К сожалению, во-первых, их можно корректно применять только для существенно изолированных фрагментов кристаллических структур (молекулы, изолированные кластеры). Во-вторых, для многих атомов, за исключением обычных для органической кристаллохимии, не существует табулированных величин электроотрицательностей, задаваемых в этих методиках для определения заряда. Поэтому, как было показано одним из авторов [Урусов В.С., 1994], ценность этих методик для атомистического моделирования многих минералов и неорганических соединений существенно ограничена. Существует также большое число полуэмпирических методов оценки эффективных зарядов атомов в кристаллах, использующих измерение самых различных свойств кристаллов разными методами [Урусов В.С., 1975; Catlow C.R.A., Stoneham A.M., 1983].

Отметим, что в последние годы для получения информации о величинах зарядов атомов в кристалле все чаще обращаются за помощью к *ab initio* расчетам конечных кластеров. Полученные значения используются в дальнейшем для атомистического моделирования кристаллических структур. Так, например, при структурном моделировании корунда авторы работы [*Catlow C.R.A., Gale J.D., Grimes R.W.*, 1993] использовали значения эффективных атомных зарядов +2.08 (A1) и -1.39 (O) полученные из *ab initio* расчета небольшого фрагмента структуры [*Gale J.D., Catlow C.R.A., Mackrodt W.C.*, 1992]. Однако конечные значения атомных зарядов обычно сильно зависят от размера задаваемого кластера, что требует особой аккуратности при их дальнейшем использовании в расчетах методом межатомных потенциалов. Тем не менее использование доступных *ab initio* данных может привести к созданию достаточно реалистичных наборов потенциалов (см., например, § 4.8).

1.4. СТАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ИОННОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Как хорошо известно [Урусов В.С., 1975; Catlow C.R.A., Price G.D., 1990; Урусов В.С., Дубровинский Л.С., 1989], подавляющее большинство минералов, например оксиды, оксисоли, халькогениды и др., не могут быть корректно описаны ни как чисто ионные, ни как чисто ковалентные соединения. В общем случае связи в таких кристаллах имеют промежуточный характер между ионными и ковалентными. Таким образом, центральной проблемой в области моделирования структур методами минимизации энергии является определение характера связи и межатомных потенциалов в таких кристаллических системах. Однако даже в рамках ионного моделирования часто бывает возможным корректно описать кристаллическую структуру соединений различных классов. В связи с этим огромное число работ, относящихся к предсказанию структур и свойств минералов, основывается на ионной модели, в рамках которой кристалл рассматривается состоящим из дискретных ионов (катионов и анионов) с интегральными зарядами Z_i, Z_i и т.д. [Burnham C.W., 1985; Post J.E., Burnham C.W., 1986].

Неоспоримым преимуществом и удобством ионной модели является ее универсальность – в любом соединении (ионном, ковалентном и т.д.) каждому атому можно приписать заряд, соответствующий его формальной валентности. Никаких неопределенностей не возникает и при проведении более сложных расчетов, таких как расчеты дефектов, включая гетеровалентные замещения – недостаток или избыток целочисленного заряда компенсируется по одной из схем гетеровалентного изоморфизма для соблюдения принципа полного электронного баланса.

Для описания межатомного взаимодействия в ионной модели в дополнение к кулоновским силам притяжения и отталкивания между точечными зарядами включают короткодействующие силы отталкивания, описываемые парными потенциалами обратно-степенной или экспоненциальной формы с добавлением дисперсионного вклада в виде функций Букингема или Леннард–Джонса (табл. 1.1).

В ряде случаев включают отталкивание между вторыми соседями, например, между анионной парой *j-j*. Однако этот вклад обычно существенно меньше вклада от первых соседей, зато появляется еще один набор параметров A_{ii} , ρ_{ii} , C_{ij} , требующих определения.

Чисто ионная модель в простейшем виде достаточно успешно предсказывает энергию решетки, упругие и термические свойства щелочноземельных фторидов и хлоридов [Busing W.R., 1970; Yuen P.S. et al., 1974]. Например, ионные потенциалы обеспечивают очень хорошее теоретическое описание термического расширения, зависимости энтальпии и модулей сжатия от температуры для флюорита CaF₂ [Stoneham A.M., Harding J.H., 1986].

С помощью ионной модели достигнуты существенные успехи для предсказания кристаллических структур простых и сложных оксидов, титанатов, силикатов и т.д., т.е. соединений, где химическое связывание носит промежуточный характер [*Catlow C.R.A. et al.*, 1984; *Parker S.C. et al.*, 1984; *Burnham C.W.*, 1985]. Однако рассчитанные значения ряда свойств для этих соединений с существенно ковалентным характером химической связи уже не очень хорошо согласуются с экспериментальными величинами. Так, значения упругих констант обычно существенно завышены и такие теоретические «ионные кристаллы» гораздо более «жесткие», чем следует из эксперимента.

Для улучшения согласия с экспериментом в рамках ионного приближения часто используют оболочечную модель [Dick B.G., Overhauser A.W., 1958] и ее различные модификации. Для имитации эффектов ковалентности в оксидах, силикатах и родственных соединениях можно использовать двухоболочечную поляризационную модель химической связи, разработанную специально для таких кристаллов [Jackson M.D. et al., 1985]. Эта модель позволяет анионам отклоняться от сферической симметрии и создавать локальные дипольные и квадрупольные моменты в соответствии с асимметрией (точнее диссимметрией, т.е. потерей части элементов симметрии точечной позиции) электростатического поля, создаваемого ближайшими катионами. Так, в кристалле кварца SiO₂ ион O²⁻ связан с двумя ближайшими катионами Si и поляризация иона O²⁻моделируется двумя четырехэлектронными оболочками, каждая из которых может двигаться в направлении ближайших Si соседей. Важным следствием введения оболочечного потенциала является появление дополнительного энергетического вклада, повышающего энергию на кислороде, состоящего из дипольных и квадрупольных вкладов. Параметры этих вкладов зависят от зарядов оболочек, дипольных и квадрупольных поляризуемостей кислородного иона и расстояний остовоболочка и оболочка-оболочка. Необходимо отметить, что данная модель полностью теоретическая и в ней нет параметров, которые нужно оптимизировать, используя экспериментальные данные. Двухоболочечная модель отлично описывает структуру, упругие и диэлектрические константы кварца. Однако применение этой модели для более сложных соединений в неизменном виде уже затруднено. Так, в оливиновой и шпинельной форме Mg₂SiO₄ анион O²⁻ окружен одним атомом Si и тремя атомами Mg, тогда как в кварце – двумя атомами Si. Простейший подход предлагает игнорировать Mg и позволять двум кислородным оболочкам совместно смещаться в направлении атома Si. Такая однооболочечная модель учитывает только дипольную стабилизацию в структуре. Более реалистичная модель допускает поляризацию кислородной оболочки и ионами Mg²⁺. В рамках этой модели одна оболочка кислорода смещается в сторону Si^{4+} , а другая – в точку, равноудаленную от трех ионов Mg^{2+} . В таком случае возможен расчет эффектов дипольной и квадрупольной поляризации и соответствующей им энергии стабилизации структуры. Такие усложненные ионные оболочечные модели были применены Джексоном и Гордоном наряду с простейшей ионной моделью [Jackson M.D., Gordon R.G., 1988] для описания соединений состава Mg₂SiO₄ со структурой оливина и шпинели. Они обнаружили, что ионная модель с MEG-параметрами отталкивания обеспечивает достаточно удовлетворительное описание структуры. Объемы элементарных ячеек в этом случае воспроизвелись достаточно хорошо, однако Si-O расстояние сильно укорочено, Mg-O сильно удлинено, и структуры получились чрезмерно жесткими. Более того, такая ионная модель неправильно предсказывает бо́льшую стабильность шпинелевой и даже несуществующей в природе фенакитовой модификации по сравнению с фазой, имеющей оливиновую структуру, что говорит о плохом описании величин структурных энергий этих фаз. Роль анионной поляризации была исследована в этой работе с использованием вышеописанной двухоболочечной модели. Полученные по этой модели структуры согласуются с экспериментом даже

хуже, чем чисто ионное приближение. Однако при P = 0 оливиновая модификация становится более устойчивой, хотя давление фазового перехода оливин — шпинель предсказывается неудачно (80 ГПа вместо экспериментальной величины 20 ГПа). Таким образом, на примере вышеописанной работы видно, что эффекты ковалентности учитывать, безусловно, необходимо, но различные модификации оболочечной модели не всегда являются удачным вариантом такого учета.

Напомним, что в ионной модели под структурной энергией подразумевается энергия решетки U, определяемая как энергия диссоциации кристалла на бесконечно удаленные одноатомные ионы, в связи с чем для соединений с многозарядными анионами ее ни измерить, ни рассчитать из эксперимента нельзя. Поэтому любое сопоставление теоретических и эмпирических значений U будет основываться на фиктивных значениях последних.

Для исправления ситуации, сложившейся с потерей энергетического критерия моделирования, предпринималось много попыток. Ряд ученых [Hemlev R.J., Gordon R.G., 1985; Post J.E., Burnham C.W., 1986] предлагали выбрать иное опорное состояние для структурной энергии. Пост и Бэрнем предложили приближение, в котором ионный кристалл состоит из катионов и так называемых «оболочечностабилизированных» (англ. SS) анионов. Для имитации электростатического потенциала, создаваемого окружающими ионами в кристалле в позиции О²⁻, теоретическими расчетами волновых функций вводилась однородно заряженная сферическая оболочка вокруг анионной позиции (так называемая «сфера Уотсона»). Для получения термодинамически осмысленной величины энергии решетки необходимо было определить разницу собственной энергии между ионом в свободном состоянии и искусственным SS ионом, не существующим в реальности. Эти значения собственной энергии были получены квантовохимически методом Хартри-Фока [Multhausen C., Gordon *R.G.*, 1981]. Собственная энергия процесса диссоциации зависела от радиуса сферы иона О²⁻ и варьировала в пределах от 1225 до 1000 кДж при изменении радиуса от 0.93 до 1.11 Å [Post J.E., Burnham С. И., 1986]. Было принято, что для расчета энергии, сопоставимой с экспериментальной, необходимо добавить собственную энергию к рассчитанному значению структурной энергии. Однако необходимо отметить, что значение «экспериментальной» энергии остается в данном случае, как и прежде, весьма неопределенной.

Отметим, что рассчитанные значения энергий решеток изменяются в очень широких пределах, зависящих от выбора той или иной потенциальной модели. Так, энергия решетки оливина Mg₂SiO₄, рассчитанная в работе [Jackson M.D., Gordon R.G., 1988] в зависимости от выбора оболочечной модели, изменяется в интервале от -15600 до -18100 кДж/моль. Эти величины качественно согласуются с так называемой «экспериментальной» энергией решетки (-17640 кДж/моль), полученной с использованием физически нереализуемого сродства к двум электронам из-за нестабильности в свободном состоянии аниона O²⁻ циклического процесса.

1.5. СТАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ЧАСТИЧНО ИОННОМ НРИБЛИЖЕНИИ

Несмотря на наличие вышеупомянутых методических приемов, позволяющих часто и в чисто ионном приближении моделировать большой круг неорганических соединений, в большинстве случаев для корректного описания кристаллических объектов необходимо проводить учет эффектов ковалентности связи более явным образом.

Простейшая процедура учета ковалентности заключается в замене интегральных формальных ионных зарядов Z_i , Z_j на парциальные (эффективные) заряды атомов fZ_i , fZ_j , где f – степень ионности связи *i-j* (0 < f < 1). В таком случае парный потенциал *i-j*, учитывающий кулоновское взаимодействие и короткодействующий вклад Букингема, примет следующий вид:

$$V_{ij}(r_{ij}, f) = f^2 Z_i Z_j / r_{ij} + B_{ij} \exp(-r_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / r_{ij}^6.$$
(1.27)

В ряде случаев аппроксимацию типа (1.27) считают достаточной. Однако очевидно, что потенциал (1.27) с эффективными зарядами fZ_i и fZ_j просто понижает величину электростатических взаимодействий и для компенсации этого уменьшения необходимо включать добавочный энергетический вклад. Им может быть потенциал типа Морзе, удобный для имитации «жесткости» химической связи на некотором определенном расстоянии. Для уменьшения числа параметров, подлежащих определению, разумно использовать зависимость (1.25) между параметрами «мягкости» и «жесткости» потенциала.

Другим компенсационным методом учета ковалентности является добавление либо гармонического парного потенциала, либо углового трехчастичного гармонического потенциала [*Matsui M., Busing W.R.*, 1984] (табл. 1.1). Общая функция межатомного потенциала часто конструируется как простая сумма (1.27) и потенциала Морзе или (1.27) и парного (трехчастичного) гармонического вклада. Однако, как можно легко показать, потенциал такого вида будет характеризоваться неправильным асимптотическим поведением. Так, для чисто ионного типа связи (f = 1) общая потенциальная функция типа (1.27) + Морзе не будет соответствовать чисто ионному потенциалу вида (1.27). В связи с этим логично включить в потенциал Морзе некоторую весовую функцию. Было неоднократно показано [*Ferreira R.J.*, 1964; *Evans R.S., Huheey G.E.*, 1970; *Урусов В.С.*, 1975; *Еремин Н.Н.*, 1996], что наиболее простыми и достаточно точными формами весовой функции для потенциалов Букингема и Морзе является следующая система уравнений:

$$V_M(R, f) = (1 - f^2) V_M(R) ,$$

$$V_{(1-27)}(R, f) = f^2 V_{(1-27)}(R)$$
(1.28)

Здесь V_M — потенциал Морзе, а $V_{(1.27)}$ — потенциал в форме (1.27). В таком случае полный парный потенциал взаимодействия будет выглядеть следующим образом:

$$V_{ij}(R_{ij}, f) = f^{2} \Big[Z_{i} Z_{j} / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) \Big] - (1 - f^{2}) D_{ij} \{ \exp[2\sigma_{ij}(R_{ij}^{0} - R_{ij}) - 2\exp[\sigma_{ij}(R_{ij}^{0} - R_{ij})] \} - C_{ij} / R_{ij}^{6},$$
(1.29)

где величины A_{ij} и D_{ij} определяются для каждого значения степени ионности f.

Опыт многих исследователей [Price G.D., Parker S.C., 1984; Matsui M., Busing W.R., 1984; Parker S.C., Price G.D., 1985; Catti M., 1986; Matsui M., 1986; Урусов В.С., Дубровинский Л.С., 1985] показывает, что, обращая особое внимание на учет эффектов ковалентности в наборах межатомных потснциалов, удается добиться очень хорошего описания (предсказания) кристаллических структур и физических свойств минералов, особенно оксидов и силикатов. Во всяком случае, легко устраняется обычный недостаток ионной модели, предсказывающей гораздо более «жесткий» кристалл, чем это есть в реальности. Отсюда происходит улучшение описания и всех производных свойств, включая относительную термодинамическую стабильность фаз.

К сожалению, у этого подхода существуют серьезные недостатки. Первый из них связан с физическим смыслом оптимизированных параметров потенциала. Так как параметры потенциалов (в ряде случаев и такие существенные, как заряды атомов) используются в качестве переменных в оптимизационных функционалах, то часто их конечные значения принимают малоправдоподобные с точки зрения вкладываемого в этот параметр изначального кристаллохимического смысла. Так, при моделировании соединений, кристаллизующихся в структурном типе кварца (α -SiO₂, AlPO₄, BeF₂) а также форстерита [*Урусов В.С., Дубровинский Л.С.*, 1985] авторы использовали полную оптимизацию параметров потенциала по программе *EMIN* [*Дубровинский Л.С.*, 1986] без наложения на них граничных условий. Как результат, полученные параметры потенциала отталкивания Букингема и потенциала Морзе для этих соединений отличались друг от друга на порядки, а в BeF₂ заряд атома фтора приобрел существенно меньше ожидаемого по абсолютной величине значение -0.5 *е*.

В отличие от более простого ионного приближения в частично ковалентном подходе имеются очень существенные ограничения на трансферабельность потенциалов. Это связано с тем, что такие параметры как эффективные заряды атомов, закономерно изменяются в рядах однотипных соединений вместе с изменением степени ионности связи. Ход таких изменений можно качественно предсказать, используя кристаллохимические соображения, в частности широко известную концепцию электроотрицательностей. Таким образом, нет никакой уверенности, что набор потенциалов с оптимизированными величинами атомных зарядов, разработанный на одном соединении, может быть перенесен в другую, пусть даже схожую структуру для последующего моделирования. Определенные сложности возникают и при проведении расчетов разнообразных дефектов, особенно гетеровалентных замещений – модель потенциалов с оптимизированными для нее величинами зарядов будет накладывать жесткие (и не всегда разумные) требования на заряды других атомов, вовлеченных в такие изоморфные замещения. В связи с этим при разработке модели потенциалов, способной одновременно описать целый ряд структур из различных классов минералов, приходится проводить предварительный анализ физически разумных границ атомных зарядов для всей планируемой серии расчетов с целью создания согласованных между собой наборов межатомных потенциалов.

1.6. ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ДЛЯ РАСЧЕТА И ПРЕДСКАЗАНИЯ РЯДА ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ

Структурная энергия кристалла в общем случае является функцией его теплового, электрического и механического состояния. Результатом расчета методом атомистического структурного моделирования является наиболее энергетически выгодная кристаллическая структура заданного химического состава. К сожалению, найденный энергетический минимум не может считаться глобальным для определенного со-

става. В подавляющем большинстве случаев результатом расчета является локальный энергетический минимум, лежащий максимально близко к стартовым значениям атомных координат и параметров элементарных ячеек. Попытки отыскания глобального энергетического минимума (за исключением максимально простых случаев) неизбежно уведут исследователя за границы метода статического атомистического моделирования и приведут к необходимости использовать методы молекулярной динамики, Монте-Карло, а также методы, реализующие различные эволюционные подходы [Van Laarhoven P.J.M., Aarts E.H.L., 1987; Bush T.S., et al., 1995; Oganov A.R. et al., 2007, 2010]. Если же ограничиться решением более простой задачи отыскания локального минимума системы, заданной своей пробной кристаллической структурой, то оно в рамках современных компьютерных программам обеспечивается хорошо разработанными математическими алгоритмами, основанными на разновидностях метода Ньютона–Рафсона [Fletcher R., Powell M.J.D., 1964; Shanno D.F., 1970; Press W.H., et al., 1986]. Так как метод Ньютона-Рафсона основан на вычислении матриц производных различного порядка минимизируемой функции, то итоговое расположение атомов в межатомном пространстве и конечные значения параметров элементарной ячейки позволяют вычислить в точке энергетического минимума и широкий диапазон физических свойств кристалла, являющихся производными различного порядка его энергии взаимодействия по структурным параметрам. К ним, в первую очередь, можно отнести упругие, диэлектрические, пьезоэлектрические свойства кристалла, а также его термодинамические функции.

1.6.1. Упругие свойства кристалла

Основными понятиями, характеризующими упругость кристалла, являются напряжение (действие любой части тела на соседние части с некоторой силой) и деформация (реакция на прилагаемое воздействие). Напряженное состояние в каждой точке упругого тела вполне характеризуется шестью компонентами σ_{ij} , и одновременно состояние упругой деформации около той же точки вполне характеризуется шестью компонентами ε_{ij} . Согласно закону Гука при достаточно малых напряжениях деформация пропорциональна величине приложенного напряжения:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl},\tag{1.30}$$

или наоборот:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl},\tag{1.31}$$

где C_{ijkl} – константы жесткости, характеризующие сопротивляемость материала упругой деформации, а S_{ijkl} – константы податливости, определяющие, насколько легко материал деформируется. Жесткость и податливость являются свойствами материала, величинами постоянными при бесконечно малых деформациях.

Тензоры напряжений и деформации являются тензорами второго ранга и симметричны относительно своей диагонали, поэтому каждый из них полностью характеризуется шестью независимыми компонентами. Как следствие, тензоры упругости и податливости являются тензорами четвертого ранга и характеризуются $36 = 6^2$ независимыми компонентами. Если использовать только два индекса вместо четырех, то тензоры четвертого ранга можно записать в виде матрицы. Полученные матрицы симметричны относительно своей диагонали и соответственно только 21 из 36 констант являются независимыми. В случае когда тело обладает какими-либо элементами симметрии, число независимых констант сокращается. Так, при повышении симметрии до кубической остаются только три независимые константы упругости, вследствие равенств $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{13}$ и $C_{44} = C_{55} = C_{66}$.

Упругие константы представляют собой вторые производные структурной энергии Е относительно деформации:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right).$$
(1.32)

В литературе можно найти различные дополнительные выражения для описания упругости изотропных тел. Так называемые константы Ламе обозначаются греческими символами λ и μ и определяются как

$$\lambda = C_{12},
\mu = C_{44}, \qquad (1.33)
\lambda + 2\mu = C_{11}.$$

В технической литературе больше приняты так называемые *инженерные константы*. Среди них модуль сдвига *G* и модуль объемного сжатия *K*, который существенно проще измерить экспериментально, чем индивидуальные упругие постоянные. Согласно Фойгту, модули объемного сжатия и сдвига можно выразить через тензор упругих постоянных следующими усреднениями:

$$K = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})), \qquad (1.34)$$

$$G = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})) . (1.35)$$

Усреднение Фойгта дает верхние границы *К* и *G*; нижние границы можно оценить по усреднению Реусса, а среднее арифметическое от этих двух оценок называется усреднением Хилла. Впрочем, разница между всеми этими оценками обычно невелика. Громоздкие формулы Реусса, подробное обсуждение различных усреднений и прекрасное введение в теорию упругих свойств кристаллов можно найти в книге Ная [*Най Дж.*, 1960].

Отношение нормального стресса к продольной деформации называется модулем Юнга *E*:

$$E = \frac{1}{S_{11}} = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{(\lambda + \mu)},$$
 (1.36)

а коэффициент Пуассона v – это отрицательное отношение поперечной деформации к продольной:

$$v = -\frac{S_{12}}{S_{11}},$$

где

$$S_{12} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}.$$
 (1.37)

Для большинства материалов коэффициент Пуассона находится в интервале от 0.2 до 0.3, имея теоретический максимум, равный 0.5.

1.6.2. Скорость прохождения акустических колебаний

Понимание минерального состава глубинных геосфер Земли является важнейшей задачей геофизики твердого тела. Прямые измерения природных образцов ограничиваются породами, образованными в пределах первых нескольких сотен километров глубины [Anderson D.L., 2007]. Исследование упругих свойств Земли является важнейшим способом проанализировать минеральный состав земных недр. Отметим, что в большинстве случаев горные породы рассматриваются как изотропные тела, поскольку слагающие их анизотропные кристаллы очень малы по сравнению со всей массой породы и часто ориентированы случайным образом. В геофизике упругие константы используются для характеристики таких важнейших геофизических параметров, помогающих интерпретировать сейсмические данные, как скорость прохождения акустических колебаний. Для расчета средней скорости звука <*C*> обычно используют приближенное равенство:

$$= (\frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3})^{-1/3},$$
 (1.38)

где C_l и C_t – средние скорости продольных и поперечных звуковых волн, которые измеряются в геофизических экспериментах и определяются известными выражениями:

$$C_l = \sqrt{\frac{3K + 4G}{3\rho}} \tag{1.39}$$

И

$$C_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \qquad (1.40)$$

где ρ – плотность кристалла. Помимо этого средняя скорость звука связана с важной термодинамической характеристикой кристалла – его температурой Дебая [*Robie R.A., Edwards J.L.*, 1966].

В случае анизотропной среды, упругие свойства меняются в зависимости от рассматриваемого направления, таким образом, связь упругих констант со скоростями акустических волн заметно усложняется. Для связи параметров плоской монохроматической волны, бегущей в направлении, которое задается единичным вектором волновой нормали $N(n_1, n_2, n_3)$ с плотностью кристалла и его тензором упругости используют следующее выражение:

$$\rho V^2 U_i = C_{ijkl} N_j N_l U_k \tag{1.41}$$

где ρ – плотность среды, V – фазовая скорость волны, C_{ijkl} – тензор упругости, U_i – вектор смещения точек среды.

Свертку тензора упругости по компонентам волновой нормали называют тензором Грина-Кристоффеля и обозначают

$$\Gamma_{ik} = C_{ijkl} N_j N_l. \tag{1.42}$$

Таким образом, систему уравнений (1.41) с учетом (1.42) можно записать в виде

$$\begin{pmatrix} (\Gamma_{11} - \rho V^2) & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{21} & (\Gamma_{22} - \rho V^2) & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{31} & \Gamma_{32} & \Gamma_{33} - \rho V^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \end{pmatrix} = 0 \quad (1.43)$$

Здесь ρV^2 является собственным значением тензора Грина– Кристоффеля, а U_i – его собственный вектор. В общем случае корни уравнения (1.43) дадут три различных значения скоростей акустических волн, которые будут соответствовать трем взаимно перпендикулярным векторам U_i , U_2 и U_3 (т.е. они имеют взаимно ортогональные вектора поляризации).

В отличие от изотропной среды, разделение акустических волн в кристалле в общем случае на продольные и поперечные невозможно, поскольку направления колебаний, как правило, не совпадают с направлением распространения волны и не ортогональны ему. Волна, вектор колебательного смещения которой составляет наименьший угол с направлением распространения $N(n_1, n_2, n_3)$, называется квази-продольной *QL*. Две другие волны, направления колебаний в которых почти перпендикулярны направлению распространения $N(n_1, n_2, n_3)$, называется квази-продольной *QL*. Две другие волны, направления колебаний в которых почти перпендикулярны направлению распространения $N(n_1, n_2, n_3)$ – квазипоперечные *QT*, которые часто дополнительно классифицируют по величине фазовой скорости, выделяя быстрые *FT* и медленные *ST* квазипоперечные волны.

Однако в кристаллах есть и так называемые особые направления, связанные с элементами симметрии. Оси симметрии и направления, перпендикулярные плоскостям симметрии, являются продольными нормалями (направление, вдоль которого распространяется чисто продольная волна). Для осей старших порядков (3, 4, 6) скорости обеих поперечных волн совпадают, и эти оси представляют собой продольные акустические оси.

Все направления, лежащие в плоскости симметрии и плоскостях, перпендикулярных осям симметрии четного порядка (2, 4, 6), являются поперечными нормалями (одна чисто поперечная волна вдоль направления распространения), а поляризация *QL* и *QT* геометрически ничем не выделена.

Ориентация продольных и поперечных нормалей и акустических осей может быть и не связанной с направлением симметрии. Так, например, в триклинных кристаллах обязательно существуют продольные нормали и акустические оси, несмотря на отсутствие осей симметрии [Федоров Ф.И., 1965].

1.6.3. Статические и высокочастотные диэлектрические константы. Показатели преломления

Свойства сплошной анизотропной среды по отношению к электромагнитным волнам описываются уравнениями термодинамики Максвелла, при этом связь между индукцией D и напряженностью Е электрического поля определяется симметричным тензором диэлектрической проницаемости кристалла второго ранга [Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., 1954], которому при отсутствии поглощения может быть поставлена в соответствие характеристическая поверхность так называемый эллипсоид Френеля. Выбором главной системы координат уравнение эллипсоида приводится к своей главной диагонали. Симметрия кристаллов накладывает свои ограничения на число независимых компонент тензора диэлектрической проницаемости. Для кристаллов низших сингоний характеристическая поверхность тензора представляет собой трехосный эллипсоид (6, 4 и 3 – независимые компоненты), для кристаллов средних сингоний поверхность вырождается в эллипсоид вращения с двумя независимыми компонентами, а для кубических кристаллов тензор вырождается в скаляр со сферической характеристической поверхностью.

В статическом приближении атомистического моделирования вклад в величины компонент тензора дают только частицы в элементарной ячейке с ненулевой массой, тогда как в высокочастотном приближении вклад определяется лишь электронными оболочками нулевой массы, имитируемыми в методе атомных потенциалов чассодержащими гармонически связанную тицами, пару остовоболочка. Это приводит к тому, что безоболочечные модели потенциалов без учета поляризации атомов не могут в принципе правильно описать оптические свойства кристаллов, так как высокочастотные диэлектрические константы в данном случае будут равны нулю. И только оболочечная модель, учитывающая поляризацию всех атомов в кристалле, дает принципиальную возможность сравнения рассчитанных показателей тензора высокочастотных диэлектрических констант с определяемыми в кристаллооптике такими физическими свойствами кристалла, как показатели преломления. Их величины можно выразить через длины полуосей эл-

липсоида, приведенного к главным осям тензора диэлектрической проницаемости, который носит название оптической индикатрисы кристалла:

$$\sqrt{e_x} = n_x; \ \sqrt{e_y} = n_y; \ \sqrt{e_z} = n_z.$$
 (1.44)

Таким образом, экспериментальные данные по показателям пре-ломления кристалла (высокочастотным диэлектрическим константам) могут быть также использованы в качестве наблюдаемых величин при оптимизации модели межатомных потенциалов, содержащих оболо-чечные составляющие. Отметим, что диэлектрические константы яв-ляются крайне чувствительным индикатором того, насколько разумна и реалистична тестируемая модель потенциалов. Так, неправдоподоб-но большие положительные и особенно отрицательные величины дино облышие положительные и осооснно отрицательные величины ди-электрических констант либо указывают на явную неадекватность мо-дели, либо являются индикатором близости системы к структурному переходу со сменой пространственной группы симметрии.

1.6.4. Пьезоэлектрические константы

1.6.4. Пьезоэлектрические константы Пьезоэлектрические свойства кристалла являются его важнейшими характеристиками, обеспечивающими взаимосвязь между механиче-ский эффект состоит в том, что под действием механического напря-жения или деформации в кристалле возникает электрическая поляри-зация, величина и знак которой зависят от приложенного напряжения. Обратный пьезоэлектрический эффект – это механическая деформа-ция в кристалле, вызванная приложенным полем, причем величина и ипп деформации зависят от величины и знака поля. Кристаллы, обла-дающие пьезоэлектрическим эффектом, могут применяться как преоб-разователи электрической энергии в механическую (и обратно). При пьезоэлектрической энергии в механической поляризации *P*, вектором электротатической индукции *D* или вектором напряженно-сти электрического поля *E*, а действующее на кристалля механическое усилие – тензором механических напряжений либо деформаций. Та-ким образом, пьезоэлектрические свойства кристалла будут описы-ваться тензором третьего ранга. Отметим, что пьезоэлектрический эф-рект может возникнуть только в кристаллах, лишенных центра инвер-сии. В зависимости от того, как определяется механическое усилие, различают пьезоэлектрические константы напряжения *d*₁₀₁₁ и пьезоэлек-трические константы деформации *e*₁₀₁₅, определяемые в компьютерном моделировании через вектор электрической поляризации: $P_n = d_{n10}\sigma_{11}$.

$$P_n = d_{nji}\sigma_{ji},$$

$$P_n = e_{nij}\varepsilon_{ij}.$$
(1.45)

1.6.5. Электростатический потенциал и градиент электрического поля

Электростатический потенциал ϕ в определенной позиции является скалярной величиной, которая характеризует потенциальную энергию электрического поля, которой обладает единичный заряд, помещенный в точку наблюдения. В кристалле ϕ определяется распределением зарядов ядер и электронов по пространству элементарной ячейки, являясь, таким образом, наряду с функцией электронной плотности фундаментальной характеристикой электронного строения изучаемой структуры. Для кристаллохимии представляет интерес расчет как электростатического потенциала непосредственно (например, для локализации в структуре возможных позиций гетеровалентных изоморфных примесей), так и его производных свойств первого и второго порядка: вектора напряженности электрического поля *E* и градиента электрического поля (ГЭП). Градиент электрического поля тензором второго ранга и его главные компоненты определяется следующим образом:

$$V_{zz} \ge V_{yy} \ge V_{xx}, \ \eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}.$$
 (1.46)

Значения главной компоненты тензора ГЭП (V_{zz}) и параметра ассиметрии η непосредственно связаны с экспериментально измеряемым в мессбауэровском эксперименте значением квадрупольного расщепления линий (см., например, [Гольданский В.И. и др., (ред.), 1970]). Поэтому расчеты ГЭП в кристаллах минералов и неорганических соединений представляют как самостоятельный интерес при решении задач физики конденсированного состояния, так и прикладной – для корректной интерпретации спектроскопической информации в случае многокомпонентных экспериментально неразрешаемых мессбауэровских спектров. Однако, как правило, такие расчеты сталкиваются с рядом трудностей в рамках любых моделей расчета.

В простейших моделях, использующих приближение точечных зарядов, обычно не учитывают реальный характер распределения электронной плотности в кристалле: атомы трактуются как материальные точки, несущие либо формальный, либо эффективный заряд, а эффектами зарядов на связях пренебрегают [Donaldson J.D., Puxley D.C., Tricker M.J., 1972]. Для имитации электростатического взаимодействия ядра с ближайшим окружением в расчет обычно включают различные экранирующие поправки. Преимуществом таких расчетов является простая и наглядная модель зарядового распределения, а также наличие достаточного количества прикладных программ, позволяющих быстро рассчитывать величину ГЭП в точке измерения (например, MSTOOLS [*Русаков В.С.*, 2000]). Однако даже с введением различных поправок результаты таких расчетов часто далеки от экспериментально наблюдаемых в мессбауэровском эксперименте величин и различия могут достигать 500–800 %. Вместе с тем, как показано в ряде работ с участием авторов [*Еремин Н.Н. и др.*, 1993, 1996; *Храмов Д.А. и др.*, 1994], привлечение экспериментальной информации о зарядовом распределении избыточной электронной плотности позволяет существенно улучшить согласие между экспериментальными и рассчитанными значениями ГЭП.

Более строгий учет особенностей электронного распределения в кристалле достигается при теоретических *ab initio* расчетах ГЭП. В оптимальном варианте такой расчет ГЭП должен включать в себя самосогласованным образом эффекты дальнодействия, несферичности атомных оболочек, их перекрывания и переноса электронов. Однако на современном уровне развития расчетов электронной структуры решение такой задачи с необходимой точностью возможно лишь для кластеров небольших размеров. При этом результаты расчетов сильно зависят от размера выбранного кластера и осложнены недостаточной точностью задания исходных волновых функций многоэлектронных атомов. Так, авторы работы [Terra J., Guenzburger D., 1991] проводили расчеты из первых принципов ГЭП, изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений с последующим определением атомных зарядов для ряда соединений двух- и четырехвалентного олова и сопоставлением результатов расчета с экспериментальной мессбауэровской информацией. Результаты расчета очень сильно зависели от размера структурного фрагмента. Так, в случае касситерита SnO₂ из трех используемых вариантов кластера ($\{SnO_6\}, \{SnO_6O_2\},$ {SnO₁₀Sn₁₀}) разумный вариант был достигнут лишь в последнем случае. Отметим, что даже для этого кластера знак ГЭП на ядре олова Sn¹¹⁹ был определен неправильно (см. [*Haas H. et al.*, 1983]).

Положение, сложившееся с расчетами ГЭП с помощью теоретических моделей, заставило исследователей обратиться к экспериментальной информации о зарядовом распределении в кристалле, которую можно получить при обработке прецизионного рентгеновского эксперимента. В принципе такая возможность расчета ГЭП непосредственно из деформационной электронной плотности позволяет обойти трудности, присущие другим моделям расчета. Такой метод подробно описан в ряде работ [Schwarzenbach D., Thong N., 1979); Thong N., Schwarzenbach D., 1979; Цирельсон В.Г. и др., 1987] и применен для некоторых соединений. Однако непосредственному расчету ГЭП из рентгеновского эксперимента присуща сильная зависимость результата от качества исходного дифракционного материала, а также от модели обработки рентгеновских данных, что не дает возможность считать его наилучшим способом расчета ГЭП. Как продемонстрировано в работе [Цирельсон В.Г. и др., 1987], лишь при прецизионно проведенном рентгеновском дифракционном эксперименте и его корректной обработке, позволяющей с небольшой ошибкой определить зарядовую плотность в области локализации ядер, можно ожидать точность оценки ГЭП порядка 10–15 %. Таким образом, на настоящий момент нельзя однозначно сказать, какая из моделей расчета ГЭП приводит к наилучшим результатам.

1.6.6. Термодинамические свойства кристалла и фононные спектры

Среди разнообразных свойств кристаллического вещества его термодинамические свойства имеют особое значение, поскольку определяют не только технологические характеристики, но и область стабильности, т.е. дают прямое указание на пути синтеза кристаллов. Термодинамические функции кристалла могут быть рассчитаны по данным о его динамике решетки [*Марадудин А. и др.*, 1965; *Бетгер Х.*, 1986]. Из формул (1.6)–(1.8) следует, что знание функции $g(\omega)$ дает ключ к расчетам термодинамических свойств кристалла, а значит, позволяет объяснять и предсказывать поле его устойчивости на фазовой диаграмме. Отметим, что межатомные взаимодействия определяют не только статическую структуру кристалла, но и динамику его решетки. Эта связь дается при помощи так называемой динамической матрицы D(q), элементы которой рассчитываются по формуле:

$$D_{a\beta}^{ij}(q) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \sum \Phi_{a\beta}^{ij}(0,1) \exp(2\pi i R_{ij} q), \qquad (1.47)$$

где q – волновой вектор, а $\Phi_{\alpha\beta}^{ij}(0,1)$ определяется следующим выражением:

$$\Phi_{\alpha\beta}^{ij}(0,1) = \frac{\partial^2 E_{cmam}}{\partial x_{\alpha i}^0 \partial x_{\beta j}^1}.$$
(1.48)

В формулах (1.47) и (1.48) индексы α и β обозначают любую пару осей в выбранной декартовой системе координат ({*x*,*x*}, {*y*,*y*}, {*z*,*z*},

 $\{x,y\}, \{x,z\}$ или $\{y,z\}$). $E_{\text{стат}}$ – статическая составляющая внутренней энергии кристалла E (1.1), m_i и m_j – масса атомов i и j, R_{ij} – соединяющий их вектор, $x_{\alpha i}^a$ – координата i-го атома в элементарной ячейке (по оси α), а $x_{\beta j}^l$ – координата j-го атома (по оси β) в кристалле, связанного с атомом в положении $x_{\beta j}^0$ любой трансляцией кристаллической решетки. Суммирование в уравнении (1.47) проводится по бесконечному числу атомов в кристалле, но на практике так поступают лишь с дальнодействующими кулоновскими силами, а вклады всех короткодействующих сил суммируют в пределах выбираемой вокруг рассматриваемого атома сферы действия.

В результате приведения динамической матрицы к диагональному виду элементами главной диагонали новой матрицы будут квадраты искомых частот колебаний при рассматриваемом волновом векторе q. Размерность динамической матрицы $3n \times 3n$, и ее диагонализация дает частоты всех 3n колебаний – 3 акустических моды ($\omega = 0$ при q = 0) и 3n-3 оптических (среди которых n-1 валентных и 2n-2 деформационных колебания). Для каждого q искомые частоты ω нормальных колебаний рассчитываются из детерминантного уравнения:

$$det \left| D_{\alpha\beta}^{ij}(q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \right| = 0, \qquad (1.49)$$

где δ - дельта-символ Кронскера. Отметим, что в Рамановских и ИКспектрах проявляются частоты лишь некоторых оптических мод при q = 0 (в центре зоны Бриллюэна).

Функцию g(ω) можно рассчитать, зная зависимости частот всех колебаний от волнового вектора $\omega_i(q)$. При этом достаточно рассмотреть волновые векторы в пределах первой зоны Бриллюэна – элементарной ячейки пространства волновых векторов (т.е. пространства обратной решетки). На практике, вместо того чтобы рассматривать все бесконечное множество точек зоны Бриллюэна, всегда берут конечное число точек опробования, которое определяется компромиссом между точностью расчета и его длительностью. Однако оказалось, что для получения надежных значений термодинамических функций и анизотропных параметров тепловых колебаний атомов равномерное опробование зоны Бриллюэна малопригодно, так как требует довольно большого числа точек. Гораздо практичнее применять неравномерное опробование, основанное на эмпирических рекуррентных формулах [Pilati T. et al., 1990, a]. Фононный спектр, построенный по выбранным этим способом 64 точкам зоны Бриллюэна, дает возможность расчета энтропии, отличающейся всего на 0.2%

(при 300 K) от значения, даваемого практически точно определенной (по 10^3-10^4 точек) функцией плотности состояний $g(\omega)$ [Pilati T. et al., 1990, σ].

Для расчета термодинамических функций кристалла в гармоническом приближении из фононных спектров используют формулы (1.6)-(1.8). Возможность строгого учета ангармонических поправок в принципе существует, но требует большой дополнительной работы. Такая работа необходима лишь тогда, когда требуется с высокой точностью определить термодинамические свойства при высоких температурах, тем более что расчет фононного спектра сам по себе является громоздкой вычислительной задачей. Эту сложную задачу обычно стараются обойти, и одним из путей такого обхода является создание разумных аппроксимаций и упрощений фононного спектра по ограниченному набору экспериментальных данных. Наиболее известной моделью является классическая модель Дебая, достаточно полное и критическое изложение которой можно найти в работах [Зейту Ф., 1949; Kieffer S.W., 1979]. Важное достоинство модели Дебая – ее простота: все термодинамические функции кристалла определяются всего одним параметром – температурой Дебая Θ_D , которая напрямую связана с упругими свойствами кристалла, так как пропорциональна средней скорости звука в кристалле <*C*>:

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{6\pi^2 n}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} < C > , \qquad (1.50)$$

где *h* и *k* – постоянные Планка и Больцмана соответственно, *n* – число атомов в элементарной ячейке с объемом V_0 . Для акустических мод фононный спектр в первом приближении описывается параболической функцией, обрывающейся на некотором предельном значении частоты, равном $\omega_D = \frac{k\Theta_D}{h}$, такое же распределение модель Де-

бая предписывает и всем остальным колебаниям:

$$g(\omega) = 9n(\frac{h}{k\Theta_D})^2 \omega^2. \qquad (1.51)$$

Модель Дебая оказывается очень эффективной в применении к химически и структурно простым кристаллам, однако для более сложных случаев (в особенности для молекулярных кристаллов и соединений с комплексными анионами, например, силикатов) этот подход оказывается слишком грубым. Ошибки модели Дебая носят характер систематических: при температурах в интервале примерно 30–150 К модель недооценивает теплоемкость, энтропию и теплосодержание, начиная с комнатной температуры значения всех указанных термодинамических функций переоцениваются, причем при высоких температурах расхождения недопустимо велики.

Гораздо более точным приближением является модель Киффер [Kieffer S.W., 1979, 1980, 1982]. Модель Киффер основывается на следующих положениях: 1) три акустические моды имеют синусоидальную зависимость $\omega(q)$ частоты от волнового вектора (а не линейную, как допускается моделью Дебая) и описываются тремя различными функциями плотности состояний; 2) оптические моды разбиваются на высокочастотные (например, валентные колебания связей Si-O в силикатах) и низкочастотные, обязанные, в частности, валентным колебаниям связей катион-кислород или деформационным колебаниям валентных углов. Низкочастотные колебания представляются «оптическим континуумом» – постоянной функцией плотности состояний, заключенной в некотором интервале от нижней частоты Олог до верхней *а*_{ир}. При выборе этих предельных частот учитываются не только частоты соответствующих ИК- и рамановских колебаний, но и зависимость частот от волнового вектора, связанная с отношением масс катиона и комплексного аниона. Высокочастотные колебания описываются монохроматической плотностью состояний «эйнштейновских мод» с одной или несколькими частотами (их зависимостью от волнового вектора обычно пренебрегают) или же еще одним оптическим континуумом. Предсказательная ценность модели Киффер снижается тем, что границы ω_{low} и ω_{up} континуума низкочастотных оптических мод нельзя оценить априори: для этого необходимо либо провести эксперимент, либо рассчитать фононный спектр. В то же время частоты эйнштейновских мод обычно известны априори: например, для колебаний Si-O в ортосиликатах это в среднем 950 см⁻¹. Эти обстоятельства говорят в пользу возможного упрощения модели.

Одно из таких упрощений было предложено в работах В.М. Агошкова [*Агошков В.М.*, 1985; *Agoshkov V.M., Kieffer S.W., McMillan P.F.*, 1994]. На основе его модели был написан программный пакет SPECTRA. В модели Агошкова все акустические и низкочастотные оптические колебания представляются единым распределением Дебая (1.51), но с меньшей предельной частотой. Высокочастотные оптические моды описываются как эйнштейновские. Очень точно описывая теплоемкость при комнатной и высокой температуре, модель Агошкова систематически недооценивает значение теплоемкости при низких температурах, что заметно сказывается и на энтропии. Отметим, что этот недостаток, но в менее явной форме, присутствует и в модели Киффер. Преимуществом модели Агошкова является то, что она гораздо удобнее для априорных оценок термодинамических свойств, так как требует существенно меньшего числа данных. Отметим также, что в обе модели очень просто ввести поправки на ангармонизм, приписав каждой группе колебаний свою парциальную постоянную Грюнайзена γ .

1.7. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ТОЧЕЧНЫХ, ОДНО- И ДВУМЕРНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ, ВКЛЮЧАЯ ПОВЕРХНОСТИ

Идеальная кристаллическая структура характеризуется регулярным строго периодическим расположением атомов или ионов. Совершенно очевидно, что в реальных условиях понятие идеальной структуры является лишь некой полезной абстракцией, а структура реальных кристаллов насыщена разнообразными дефектами, которые можно определить как любое отклонение от такой идеальности. Дефекты одинаковых или различных типов, взаимодействуя между собой, образуют все многообразие структурных несовершенств «реального кристалла» [Урусов В.С. и др., 1997]. Изучение дефектной структуры минералов важно для уточнения информации об их генезисе, для разработки поисковых критериев, для обоснования технологических схем их синтеза и обогащения. Наряду со спектроскопическими методами, традиционно широко применяемыми для изучения дефектов в минеральных системах, мощным инструментом исследования реального кристалла в последние годы стало компьютерное моделирование, в том числе методом атомистических потенциалов. Это связано с тем, что в последние десятилетия произошел качественный скачок быстродействия компьютеров, что позволило в ряде достаточно сложных случаев с успехом подменить физический эксперимент вычислительным. В энергетической кристаллохимии это привело к практической возможности перейти от моделирования структуры и свойств идеальных кристаллов к реальным кристаллам. Такое моделирование в ряде случаев является единственным способом интерпретировать экспериментальные данные, а также дает информацию о состоянии атомов и структурных особенностях дефектных областей.

1.7.1. Классификация дефектов структуры

Дефекты удобнее всего классифицировать по числу измерений, в которых они имеют макроскопические размеры. Точечным (нуль-

мерным) дефектом называется искажение структуры, малое во всех трех измерениях, локализованное в области кристалла величиной от одного до нескольких атомных объемов. Точечные дефекты подразделяются на собственные и примесные. К собственным относятся вакансии (дефекты Шоттки) и междоузельные атомы, френкелевские пары (вакансия + междоузельный атом), антиструктурные дефекты (атомы, «перепутавшие» подрешетки), а также небольшие комплексы упомянутых дефектов. Примесные дефекты – это атомы (ионы) примесного элемента в позиции замещения или внедрения по отношению к атомам основного элемента. Изоморфные примеси являются наиболее обычным типом точечных дефектов как минералов, так и неорганических материалов. Собственные дефекты могут образовывать комплексы с примесными, например, вакансия + примесь. Более сложные группы точечных дефектов, объединенных в большие кластеры, меняют свое качество, переходя (по мере увеличения их размера) в разряд плоских или объемных дефектов (например, поры или включения).

Точечные дефекты в той или иной мере присущи всем природным кристаллам без исключения, что и определяет их особую роль. Точечные дефекты вызывают заметные искажения кристаллической структуры, состоящие в смещении окружающих дефект атомов из их «идеальных» положений. Поэтому точечный дефект может рассматриваться как источник внутренних напряжений, однако его возмущающее действие на структуру кристалла этим не ограничивается. Так, вакансии изменяют распределение динамических атомных смещений, вызывая, таким образом, изменение фононного спектра кристалла [*Вайполин А.А.*, 1990].

Геохимическая роль точечных дефектов весьма значительна. Они во многом определяют транспортные явления в минералах, так как механизм наиболее быстрой диффузии чаще всего связан с перемещением вакансий как самых подвижных квазичастиц. Кроме того, взаимодействие точечных дефектов с микропримесями, концентрация которых в кристалле сравнима с концентрацией точечных дефектов, приводит к скачкообразному увеличению коэффициента распределения примеси между кристаллом и ростовой средой, к так называемому «эффекту улавливания микропримеси» [Дудникова В.Б., Урусов В.С., 1992; Урусов В.С. и др., 1997].

Одномерные линейные дефекты (дислокации, цепочки вакансий, междоузельных атомов и т.д.) – это нарушения кристаллической структуры, малые в двух измерениях, но сравнительно протяженные в третьем. Главную роль среди дефектов этого вида играют дислокации,



Рис. 1.13. Основные несовершенства кристаллической структуры [Урусов В.С. и др., 1997].

наиболее важными из которых являются краевые и винтовые дислокации (рис. 1.13).

Согласно основоположнику теории дислокаций Г.И. Тейлору, дислокация представляет собой край недостроенной атомной плоскости, обрывающейся внутри кристалла [Предводителев А.А. и др., 1986]. Дислокацию Тейлора принято называть краевой. Инденбом в 1960 г. [Инденбом В.Л., 1960] дал более общее определение: «Дислокация – это линейный дефект, нарушающий правильное чередование атомных плоскостей». Краевую дислокацию можно представить как результат внедрения в решетку кристалла лишней атомной полуплоскости; край такой полуплоскости соответствует линии дислокации. Эта линия не обязательно должна быть прямой, направление ее в пространстве характеризуется единичным вектором g. Сдвиг кристаллической решетки - следствие внедрения лишней полуплоскости - описывается вектором сдвига, вектором Бюргерса b, являющимся важнейшей ее характеристикой. Вектор Бюргерса с, шенером сдолка-ции перпендикулярен соответствующей дислокационной линии $(b \perp g)$, вектор b винтовой дислокации параллелен ей $(b \parallel g)$. В реальном кристалле часто реализуется промежуточный случай, когда вектор Бюргерса и линия так называемой смешанной дислокации образуют некоторый угол θ (0°< θ <90°). В таком случае вектор Бюргерса можно разложить на краевую b_{\perp} и винтовую b_{\parallel} компоненты.

Плоские (двумерные) дефекты – это границы кристаллических зерен, двойников, блоков мозаичных кристаллов, межфазовые грани-

цы, дефекты упаковки, а также сама поверхность кристалла. Хотя отнесение поверхности к данному типу структурных несовершенств не вполне очевидно, многие исследователи придерживаются этой точки зрения, так как состояние атомов в поверхностном слое отлично от состояния атомов, расположенных в объеме кристалла, следовательно, по Жданову и Хунджуа, поверхность представляет собой двумерный структурный дефект [Жданов Г.С., Хунджуа А.Г., 1988].

Объемные (трехмерные) нарушения структуры включают в себя макроскопические ассоциации точечных дефектов (поры, кристаллические и жидкие включения, ламелли распада в двухфазных кристаллах и т.д.).

1.7.2. Формализм Мотта-Литтлтона

С учетом огромной роли структурных несовершенств реального кристалла, попытки моделирования дефектов различных типов предпринимались с самого момента зарождения метода атомистического моделирования. Еще в первой половине XX в. Моттом и Литтлтоном была разработана процедура расчета точечных дефектов ионного кристалла [Mott N.F., Littleton M.J., 1938]. В рамках разработанной ими модели «вложенных сфер» (two-region strategy) (рис. 1.14) точечный дефект кристаллической структуры D и область вокруг дефекта 1 участвуют в нормальной процедуре минимизации энергии межатомного взаимодействия в результате смещений всех ионов в пределах данной области. Никаких требований на электронейтральность области I не накладывается, что позволяет рассчитывать локально-заряженные области.

Внешняя область II, где влияние смещений вокруг дефекта ничтожно, рассматривается как поляризуемый диэлектрический континуум с поляризацией [*Mott N.F., Littleton M.J.,* 1938]:

$$P = \frac{Q_D}{4\pi r^2} (1 - \frac{1}{\varepsilon}), \qquad (1.52)$$

где Q_D – заряд дефекта, r – расстояние между дефектом и данной точкой, ε – диэлектрическая проницаемость. Промежуточная область Па играет роль экранирующего слоя эффективного заряда области дефекта в том случае, если он не равен нулю. Таким образом, сама кристаллическая матрица остается электронейтральной. Энергия, связанная с поляризацией, в случае кубического кристалла составляет [*Mott N.F.*, *Littleton M.J.*, 1938]:



Рис. 1.14. Модель Мотта-Литтлтона для расчета точечного дефекта в кристалле.

$$E_{II} = -\frac{Q_D^2 V_m}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{ki} \frac{M_k}{r_{ki}^4},$$
 (1.53)

где V_m – молярный объем, r_{ki} – расстояние от дефекта до *i*-го иона, который относится к *k*-й подрешетке, ε_0 – электрическая постоянная, M_k – параметр Мотта–Литтлтона для *k*-й подрешетки:

$$M_{k} = \frac{\alpha_{k}}{\sum_{j} \alpha_{j}} (1 - \frac{1}{\varepsilon}), \qquad (1.54)$$

где α_k – поляризуемость *k*-й подрешетки.

Из соотношений (1.53) и (1.54) видно, что вклад области II увеличивается при уменьшении диэлектрической проницаемости среды и увеличении заряда дефекта.

Отметим, что исходные формулы (1.52)–(1.54) относятся к кубическим матрицам. Однако в более поздней работе [*Catlow et al.*, 1982] в модель были внесены поправки на некубическую структуру кристаллического континуума. Эти поправки учтены в последней версии пакета GULP [*Gale J.D. Rohl A.L.*, 2003].

Для корректного расчета обычно достаточно использовать величину r_1 около 6–7 Å (150–300 атомов), а экранирующий слой (r_2 - r_1) толщиной около 10 Å (1500–2000 атомов). При таких параметрах области дефекта расчет энергетически наиболее выгодной атомной конфигурации области I на современном компьютере осуществляется в течение минут или даже секунд, разумеется, лишь в случае существования энергетического минимума и корректности поставлен-

ной задачи. Как показывают многочисленные вычисления, использование сфер большего радиуса обычно является нецелесообразным, так как при этом увеличивается только расчетное время, при незначительном изменении точности расчета. С помощью вышеописанной модели могут быть рассчитаны энергии образования различных нульмерных дефектов: изолированных примесей, вакансий, атомов внедрения (интерстиции) и их ассоциаты.

1.7.3. Метод молекулярной динамики в расчетах несовершенств кристаллической структуры

Существенную дополнительную информацию о реалистичности того или иного набора межатомных потенциалов можно получить, протестировав его методом молекулярной динамики (МД). Метод состоит в вычислении траекторий движения всех атомов системы на основе второго закона Ньютона. МД является одним из наиболее мощных вычислительных методов, эффективно применяемых для моделирования физических систем [Allen M.P., Tildeslev D.J., 1989]. МД моделирование позволяет вычислять классические траектории отдельных атомов и групп атомов, исследовать динамику взаимодействия частиц в конденсированных системах (в том числе в минералах). МД позволяет получать информацию о процессах, происходящих в атомно-молекулярных масштабах и на временах порядка нескольких десятков пикосекунд. В качестве начальных данных задаются начальные координаты и скорости всех атомов, а также межатомные потенциалы взаимодействия. В большинстве таких модельных «экспериментов» атомы наделяются некоторыми эффективными зарядами. Величина этих зарядов зависит от степени ковалентности межатомных связей и может изменяться от нуля (для ковалентных соединений) до значений формальных зарядов ионов (для ионных кристаллов). Кроме кулоновского взаимодействия всех электростатических зарядов между собой, в потенциале межатомного взаимодействия учитывается отталкивание электронных оболочек атомов и диполь-дипольное взаимодействие между атомами с помощью короткодействующих потенциалов вида Букингема, Морзе и ряда других. Одним из результатов МД расчета может быть информация о поведении собственных дефектов в процессе радиационного облучения минерала. Введенный в систему первично выбитый атом (с энергией в десятки кэВ) соударяется с другими атомами системы. Эти атомы смещаются со своих положений равновесия, начинают движение, и, в свою очередь, смещают другие атомы. Этот процесс приво-
дит к формированию каскада смещенных атомов КСА. После формирования такого каскада смещений начинается «восстановление» структуры – часть смещенных атомов возвращается в свои исходные или эквивалентные кристаллографические позиции. Вероятность «выживания» френкелевских пар (величина, обратная вероятности их рекомбинации) зависит от смещения атома – с увеличением расстояния между вакансией и смещенным атомом вероятность отжига дефекта понижается. Итоговое количество дефектов и энергия их образования могут свидетельствовать о реалистичности тестируемого набора межатомных потенциалов. Для этого можно использовать параметр α , который характеризует долю энергии первично выбитого атома, расходуемую на формирование пар Френкеля в КСА. Очевидно, что физически разумная величина должна быть меньше 1.

1.7.4. Особенности расчета кристаллической поверхности как разновидности двумерного дефекта кристалла

Огромный интерес для кристаллохимии представляют процессы, происходящие на поверхности кристалла как пограничной области кристалл – внешняя среда. Каким бы богатством граней не обладал кристалл, выросший под влиянием внешней среды, можно выделить грани и комбинации простых форм, которые неизменно проявляются при любых условиях роста. Поэтому особый интерес имеет та форма роста, которая определяется кристаллической структурой. Впервые тезис о связи равновесной формы кристалла с его кристаллической структурой был выдвинут еще в работах О. Браве в середине XIX в. Он высказал положение о зависимости скорости роста от плотности узлов решетки, введя термин «ретикулярная плотность грани». Это понятие сохранилось и в наши дни как один из важнейших факторов, определяющих конечную форму кристалла. Отметим, что в середине XIX в. еще не было методов для установления внутренней атомной структуры кристаллов, тем не менее и тогда были указания на многие трудности в применении его теории. Следуя Браве, «идеальный габитус» кристалла может быть определен в простейшем случае в соответствии с ретикулярными плотностями R_{bkl} отдельных граней (либо ретикулярной площадью S_{bkl}). Расчет ретикулярной площади S_{bkl}, например, для ромбических кристаллов осуществляется по формуле

$$S_{\rm hkl}^2 = h^2 S^2(100) + k^2 S^2(010) + l^2 S^2(001).$$
(1.55)

Впоследствии правило Браве было поставлено на термодинамическую основу в работах Кюри, Гиббса и Вульфа, которые показали, что минимум поверхностной энергии $E_{\text{пов}}$ при данном объеме кристалла достигается при таком взаимном расположении его граней, когда они удалены от одной и той же точки на расстояния, пропорциональные их поверхностным энергиям (рис. 1.15):

*h*1: *h*2: *h*3 =
$$E^{1}_{\text{IIOB}}$$
: E^{2}_{IIOB} : E^{3}_{IIOB} (1.56)

Давно известно, что в огранке кристалла принимают участие лишь грани с максимальными межплоскостными расстояниями (небольшими индексами Миллера) [Donnay J.D.H., Harker D., 1937], следовательно, число возможных простых форм ограничено. Тогда расстояния от центра кристалла до поверхности грани будут обратно пропорциональны ретикулярным плотностям R_{hkl} (пропорциональны S_{bkl} или поверхностным энергиям граней), а теоретический габитус кристалла формируется на основе построения Вульфа [Wulff G., 1901] (рис. 1.15). В итоге идеальная огранка кристалла определяется пересечением наиболее близко расположенных к центру кристалла плоскостей. Формулы (1.55) и (1.56) дают представление о том, почему кристалл NaCl ограняется почти всегда гексаэдром (кубом), а не другими простыми формами. Тем не менее огромное число систематических отклонений в развитии форм большого числа кристаллов от «идеальной» указывает на то, что правило Браве нельзя применять только в его первоначальной примитивной форме. Так, у кристаллов кварца максимальная ретикулярная плотность наблюдается у грани пинакоида (0001), который практически никогда не проявляется в огранке. В 1918 г. Ниггли внес поправку в классическую формулировку закона Браве, указав, что морфология кристалла определяется не только трансляциями, но и нетрансляционными элементами симметрии пространственной группы, а в 1937 г. Донней и Харкер [Donnay J.D.H., Harker D., 1937] установили, что морфологическая важность грани зависит от элементов симметрии, перпендикулярных ей: грани, перпендикулярные простым осям и плоскостям симметрии, морфологически важнее, чем грани, перпендикулярные винтовым осям тех же порядков и плоскостям скользящего отражения. Донней и Харкер разработали поправочные таблицы для различных пространственных групп, учитывающих эффекты центрировки решетки, наличия винтовых осей и плоскостей скользящего отражения. Уточнение закона Браве учетом элементов симметрии пространственной группы позволило объяснить ряд наблюдаемых отклонений от закона в классической формулировке. Так, отсутствие пинакоида (0001) на кристаллах кварца объясняется этим путем наличием тройных винтовых, а не простых осей симметрии, перпендикулярных граням дан-



Рис. 1.15. Определение теоретического габитуса согласно Вульфу.

ной формы. Пинакоид кварца (0001) с высокой ретикулярной плотностью по Браве переходит с первого на практически последнее место из всех возможных простых форм. Отметим, что все эти поправки не учитывают природу атомов и особенности химической связи в кристаллах. На качественном уровне впервые попытку учесть характер химической связи как фактор, контролирующий огранку кристалла, предприняли Хартман и Пердок в 1955 г. [*Hartman P., Perdok W.G.*, 1955]. Они показали, что важнейшие морфологические зоны кристаллов соответствуют направлениям цепочек наиболее интенсивных сил химической связи в структуре – эти цепочки принято называть символом «РВС» (от английских слов «Periodic Bond Chain»). Важнейшие грани кристалла по теории РВС – это плоскости, параллельные по меньшей мере двум векторам РВС.

С развитием метода атомистического моделирования появилась возможность расчета поверхностных свойств кристалла, в том числе и поверхностной энергии граней на строгом количественном уровне, что сделало метод исключительно привлекательным для специалистов в области роста кристаллов [Woensdregt C.F., 1992]. Общий подход к расчету кристаллических поверхностей состоит в следующем. На первом этапе конструируются вероятные гипотетические кристаллические поверхности, а на втором происходят вычисление и оптимизация их структуры и свойств. Каждая кристаллическая поверхность описывается двумя своими характеристиками: индексами Миллера (hkl), определяющими пространственную

ориентацию плоскости раскола кристалла и так называемым сдвигом - смещением этой плоскости относительно начала координат. В простейших высокосимметричных случаях огранка кристалла может определяться всего одной простой формой с единственным значением смещения, например (100) грань в структуре галита NaCl. В большинстве случаев ситуация более сложная и огранка определяется взаимоотношением индексов и сдвигов для нескольких отличающихся по своей структуре поверхностей. Следует иметь в виду, что при расколе кристалла могут образовываться три типа поверхностей, согласно классификации Таскера [Tasker P.W., 1979], приведенных на рис. 1.16. Поверхности третьего типа являются наименее стабильными – для нейтрализации поверхностного заряда на этих гранях обычно происходят активные процессы растворения или двойникования. Другим компенсационным механизмом для граней III типа является релаксация самой поверхности путем образования вакансий катионов или анионов, что практически осуществляется их смещением в более глубокие области поверхностного блока для поддержания электронейтральности верхней поверхностной области [Tasker P.W., 1979].

Для статической энергетической оценки поверхностей кристалла с различными индексами при 0 К Таскером разработан методический прием, аналогичный модели Мотта-Литтлтона, общая схема которого приведена на рис. 1.17. Объем кристалла разделяется поверхностью грани на два блока, каждый содержащий две области – область 1 и область 2, периодические в направлениях, параллельных исследуемой грани. В области 1, непосредственно примыкающей к поверхности, находится несколько повторяющихся слоев в глубину (около 200 атомов в ячейке повторяемости). Атомам в этой области разрешено смещаться из своих стартовых позиций в процессе оптимизации. В области 2, имитирующей глубинные слои кристалла, содержится на порядок больше повторяющихся слоев, в которых атомы фиксированы в своих позициях. Энергии областей определяются как сумма энергий взаимодействий между всеми атомами в них. Область 2 вводится для того, чтобы полная энергия взаимодействия атомов в области 1 (особенно в ее удаленных от поверхности частях) определялась правильно. При этом объем кристалла моделируется двумя блоками одновременно, в то время как поверхность представлена единственным блоком с границей область 1 – область 1 (удаляемая). Заметим, что оба блока должны быть достаточных размеров для обеспечения сходимости поверхностной энергии до принятой точности 0.001 Дж/м².



Рис. 1.16. Три типа кристаллических поверхностей по Таскеру: *a*) тип I описывает ситуацию, когда каждый слой состоит из анионов и катионов и все разрезания кристалла приведут к незаряженной поверхности; δ) тип II*a*, в котором анионы и катионы находятся в разных слоях, но существует возможность разрезания объема на незаряженные блоки; *в*) тип II δ аналогичен II*a*, за исключением того, что для организации незаряженного плоского поверхностного блока требуются перемещения некоторых ионов в глубину кристалла; *г*) тип III, в котором существуют чередующиеся слои катионов и анионов и все возможные разрезания объема на блоки приведут к образованию заряженной поверхности

Полная энергия кристалла, содержащего два таких блока, является суммой энергий взаимодействия в области 1 E_{11} , в области 2 E_{22} и энергии взаимодействия E_{12} между областями 1 и 2. Для дальнейшего расчета поверхностной энергии грани энергия области 2 несущественна, так как характеризует энергию неискаженного объемного участка кристалла. Отметим, что в расчетах кристаллических поверхностей используют две энергетические характеристики грани – собственно поверхностную энергию $E_{пов}$ и так называемую энергию присоединения $E_{прис}$. Первая является мерой термодинамической стабильности грани кристалла и может быть определена в рамках двухслоевой методики следующим образом:



Рис. 1.17. Общая схема расчета поверхности кристалла с использованием двухслоевой методики.

$$E_{\text{пов}} = \frac{(E_{11} + \frac{1}{2}E_{12}) - E}{A},$$
 (1.57)

где E – полная энергия кристалла, состоящая из двух блоков, $(E_{11} + \frac{1}{2}E_{12})$ – полная энергия кристалла с образованной поверхностью, A – площадь грани. Стабильные грани кристалла характеризуются малыми положительными величинами $E_{\text{пов}}$ (не больше нескольких Дж/м²). Отрицательные величины поверхностной энергии указывают на активное растворение кристалла.

Энергия присоединения *E*_{прис} связана с дополнением стехиометрического слоя материала к изучаемой поверхности:

$$E_{\rm прис} = E^{n+1} - E^n - E^1, \qquad (1.58)$$

где E^n – полная внутренняя энергия поверхностного блока, содержащего *n* слоев, а E^1 – полная энергия изолированного одиночного слоя. Из данного определения следует, что для устойчивой грани E_{n-puc} должна иметь отрицательную величину. Достаточно часто величину $E_{прис}$ связывают с кинетикой роста кристалла в определенных направлениях из-за очевидной связи между относительной энергетической выгодой добавления нарастающего слоя и скоростью роста кристалла в этом направлении. Следовательно, грани с максималь-

ными *Е*_{прис} должны расти наиболее быстро и не будут участвовать в огранке кристалла.

Таким образом, теоретический габитус кристалла может быть определен с помощью расчета величин Епов (моделирование роста в условиях термодинамического равновесия) или Еприс (кинетический контроль роста), при этом конечные результаты должны быть схожими. Для определения габитуса необходимо рассчитать энергии всех возможных граней, которые могут принимать участие в огранке. Уменьшению числа вероятных граней способствует, во-первых, то обстоятельство, что заряженные грани крайне нестабильны, и вовторых, симметрия кристалла делает эквивалентными значения Епов (Еприс) для плоскостей с различными индексами Миллера, принадлежащими одной простой форме. Следуя принципам равновесной термодинамики, вклад определенной грани в общую поверхность кристаллического многогранника будет обратно пропорционален его E_{пов} [Gibbs J.W., 1928]. Если же рассматривать морфологию кристалла с позиций кинетики роста [Hartman P., Bennema P., 1980], то вклад некоторой определенной грани в общую поверхность будет обратно пропорционален отрицательной величине Еприс лля этой грани.

1.8. МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛОВ

За два столетия, прошедших со времени открытия изоморфизма Э. Митчерлихом, накоплено огромное количество эмпирических сведений об изоморфных смесях, на основании которых выведены правила, которым подчиняется это явление. Среди них – эмпирическое правило В.М. Гольдшмидта, предсказывающее образование изоморфных смесей при разности ионных радиусов не более 15 % от меньшего значения; закон диагональных рядов Гольдшмидта– Ферсмана, обоснование энергетически выгодного вхождения в смешанный кристалл иона с меньшим размером и большим зарядом (правило полярности изоморфизма) и ряд других. Собрано много данных о закономерностях распределения элементов по минеральным фазам. Имеется значительное количество экспериментально изученных диаграмм состояния твердых растворов.

Если концентрация изоморфных примесей в кристалле невелика и они не взаимодействуют друг с другом, то такие твердые растворы можно рассматривать как структуры с точечными дефектами, т.е. в приближении бесконечного разбавления. Для таких расчетов давно с успехом используется модель Мотта–Литтлтона, описанная в предыдущем параграфе. Однако в случае повышения концентрации примеси в структуре дефекты начинают взаимодействовать друг с другом, и эта модель становится неприменимой. Для учета всех возможных взаимодействий между многочисленными локальными конфигурациями вокруг атомов примесей, которые возникают в такой смеси, требуется значительная модификация расчетных моделей.

1.8.1. Энергетические эффекты образования твердых растворов замещения

Попытки проанализировать энергию образования бинарного ионного твердого раствора предпринимались учеными еще в начале XX в. Так, в 1923 году Гримм и Херцфельд [*Grimm H.G., Herzfeld K.F.*, 1923] использовали для нахождения энтальпии смешения ряда бинарных систем следующее выражение:

$$\Delta H_{\rm cM} = U(x) - x_1 U_1 - x_2 U_2, \tag{1.59}$$

где ΔH_{cM} – энтальпия смешения, U(x) – энергия решетки твердого раствора, U_1 и U_2 – энергии решетки чистых компонентов, x_1 и x_2 – их мольные доли. Аналогично энтальпии смешения (1.59) избыточная энтропия смешения определяется уравнением

$$\Delta S_{\rm CM} = S(x) - x_1 S_1 - x_2 S_2, \tag{1.60}$$

где S(x) – энтропия твердого раствора, S_1 и S_2 – энтропии чистых компонентов. Полную энтропию кристалла S(x) можно представить в виде суммы конфигурационного вклада S_K , который определяется характером размещения атомов в узлах кристаллической структуры, и теплового вклада S_{τ} . Последний обусловлен тепловыми колебаниями атомов (S_B), возбуждением движения электронов ($S_{3,3}$) и переориентацией магнитных моментов (S_M). Магнитная составляющая энтропии S_M появляется только у соединений некоторых переходных металлов, например в соединениях Fe, Co, Ni и Mn. Вклад электронной составляющей $S_{3,3}$ при обычных температурах для кристаллов изоляторов и полупроводников, к которым принадлежит большинство минералов, невелик. Поэтому наиболее важными вкладами в энтропию кристалла являются конфигурационная энтропия S_{κ} и колебательная, или вибрационная энтропия S_{B} (т.е. $S_{\tau} \approx S_{B}$).

Конфигурационная энтропия кристалла *S*_к рассчитывается на основе сведений о структуре кристалла, а именно о способах размещения атомов, ближнем и дальнем порядке, или с помощью статистико-

термодинамических моделей. По известному уравнению Больцмана она равна

$$S_{\kappa} = k \ln w \,, \tag{1.61}$$

где k – константа Больцмана, w – число конфигураций атомов в кристалле. Число w определяется всеми возможными перестановками атомов (групп атомов) по всем неэквивалентным структурным позициям, занятым более чем одним сортом атомов (или таких точечных дефектов, как вакансии и междоузельные атомы). Для полностью неупорядоченной смеси (со случайным распределением атомов по всем позициям) статистический расчет дает следующее значение конфигурационной энтропии:

$$S_{\kappa} = -kN \sum_{a} \sum_{i} x_{i} \ln x_{i}, \qquad (1.62)$$

где N – число Авогардо, a – число неэквивалентных позиций, i – число сортов атомов в каждой из позиций. В простейшем случае однопозиционной бинарной смеси уравнение (1.62) может быть упрощено следующим образом:

$$S_{\kappa} = -kN[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)].$$
(1.63)

Когда распределение атомов разного сорта между неэквивалентными позициями не является полностью случайным, т.е. возникает дальний порядок в размещении атомов, число возможных перестановок сокращается. Таким образом, различные виды упорядочения (ближнего и дальнего) в размещении атомов стремятся уменьшить конфигурационную энтропию. Явления, связанные с образованием дальнего и близкого порядка, хорошо изучены для многих сплавов (например, [Newkirk et al., 1951]). Степень ближнего порядка может быть определена относительно легко для тех систем, в которых компоненты раствора занимают две или более неэквивалентные позиции. В таком случае относительную заселенность разных структурных позиций можно измерить с помощью рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и т.д. В качестве примеров такого рода кристаллов можно назвать оливин (Mg,Fe)₂SiO₄ или ортопироксен (Mg,Fe)SiO₃, в структурах которых присутствуют две различающиеся катионные октаэдрические позиции М1 и М2, и их относительная заселенность изменяется с температурой [Yang H., Ghose S., 1994; Morozov et al., 2005]. Если же два и более компонента занимают одну кристаллографическую позицию, могут быть использованы

только методы, чувствительные к локальной структуре, что объясняет слабую изученность этой характеристики для многих систем.

Тепловой вклад $S_{\rm T}$ в подавляющем большинстве случаев должен повышать суммарное значение энтропии смешения. Качественное объяснение ожидаемого положительного вклада от $S_{\rm T}$ было дано Свелиным [Свелин Р.А., 1968]. С этой точки зрения различие размеров замещающих друг друга атомов вызывает деформацию структуры, ослабление межатомных связей, увеличение амплитуды и уменьшение частот колебаний в смеси относительно чистого кристалла. Отсюда колебательную энтропию можно оценить [Урусов В.С. и др., 1997] следующим образом:

$$\Delta S_{\rm B} = 3kN\ln\frac{\omega}{\omega'},\tag{1.64}$$

где ω и ω' – частоты колебаний осцилляторов в чистом кристалле и твердом растворе соответственно. Согласно рассмотренной выше модели $\omega' < \omega$, следовательно, $\Delta S_{\rm B} > 0$. Это заключение в принципе согласуется с экспериментальной информацией: амплитуды колебаний атомов могут быть измерены рентгеновским дифракционным методом. Таким путем было установлено, что амплитуды колебаний атомов в твердом растворе действительно, в целом больше, чем в чистых компонентах, являясь причиной появления положительного колебательного вклада в энтропию. Как показано в работе [Ahtee М., Inkinen O., 1970], колебательный вклад примерно на порядок меньше конфигурационного. Сводка всех известных на начало 1980-х годов экспериментальных измерений колебательной энтропии для щелочных твердых растворов была сделана в работе Урусова и Кравчук [Urusov V.S., Kravchuk I.F., 1983]. В этой работе была выявлена линейная корреляция между энтальпией смешения и соответствующей колебательной энтропией, носящая название компенсационного эффекта

$$\Delta S_{\rm B} = \frac{\Delta H_{\rm cm}}{\tau}, \qquad (1.65)$$

где эмпирический параметр τ , равный для галогенидов 2800 \pm 500 K, носит название компенсационной температуры. Несколько ранее [*Свелин Р.А.*, 1968] подобное значение температуры τ было обнаружено и для металлических сплавов. Для большинства оксидных твердых растворов была теоретически обоснована «универсальная» температура $\tau = 3000 \pm 1000$ K. [*Урусов В.С. и др.*, 1997]. Однако во-

прос об универсальности этого значения температуры остается до сих пор открытым.

Зная значения энтальпии и энтропии смешения, можно найти свободную энергию Гиббса смешения твердого раствора по известной формуле

$$\Delta G_{\rm cm} = \Delta H_{\rm cm} - T \Delta S_{\rm cm} \,. \tag{1.66}$$

В приближении асимметричного твердого раствора уравнение (1.66) можно переписать в виде

$$\Delta G_{\rm cM} = x_1 x_2 (x_2 Q_1 + x_1 Q_2) - T \Delta S_{\rm cM}, \qquad (1.67)$$

где Q_1 и Q_2 носят названия параметров взаимодействия. Термодинамическая стабильность твердого раствора определяется зависимостью его функций смешения от состава, температуры и давления. В большинстве случаев ΔS_{cm} , по крайней мере, ее конфигурационная часть, является фактором, способствующим смесимости, а положительный знак ΔH_{cm} отражает кристаллохимические факторы (различие размеров, характеров химической связи и т.д.), приводящие при понижении температуры к распаду смеси на две (или более) фазы.

Критические условия смесимости (температура $T_{\rm kp}$ и состав $x_{\rm kp}$ критической точки) выражаются равенством нулю второй и третьей производных свободной энергии смешения $\Delta G_{\rm cm}$ по составу:

$$\frac{\delta^2 \Delta H_{\rm cm}}{\delta x^2} = -T \frac{\delta^2 \Delta S_{\rm cm}}{\delta x^2} , \qquad (1.68)$$
$$\frac{\delta^3 \Delta G_{\rm cm}}{\delta x^3} = -T \frac{\delta^3 \Delta S_{\rm cm}}{\delta x^3} .$$

Для отыскания пределов взаимной смесимости можно использовать графические или аналитические методы. В случае известных или заданных параметров взаимодействия Q_1 и Q_2 для отыскания пределов взаимной смесимости были предложены различные аналитические выражения [*Урусов В.С.*, 1971, 1977; *Саксена С.*, 1975]. В случае более сложных функциональных зависимостей $\Delta G_{cm}(x)$ для построения фазовых диаграмм необходимо численными методами исследовать на минимум функцию зависимости энергии Гиббса от состава [*Kaufman L., Bernstein H.*, 1970].

Графический метод решения сводится к построению для различных температур в искомом температурном интервале на основании анализа функции $\Delta G_{cm}(x)$ *T-х* диаграммы изоморфной смеси (рис. 1.18). В двух-



Рис. 1.18. Построение *T*-*x* диаграммы равновесия по концентрационным зависимостям ΔG_{cM} . Точки перегиба на кривой $\Delta G_{cM}(x)$ О и О' определяют линию спинодального распада, а минимумы – линию сольвуса.

фазной области *T-х* диаграммы равновесные составы фаз определяются [*Хачатурян А.Г.*, 1974] как абсциссы точек касания общей касательной к кривой концентрационной зависимости $\Delta G_{\rm см}$. Граница области спинодального расплава на *T-х* диаграмме определяется точками перегиба кривой концентрационной зависимости $\Delta G_{\rm см}$ (рис. 1.18).

1.8.2. Локальная структура твердых растворов замещения

Довольно долгое время структура твердых растворов типа $(A_{x1}B_{x2})C$ описывалась с помощью представления о так называемом виртуальном кристалле. В таком кристалле все индивидуальные длины связей равны их средним значениям, отвечающим правилу Вегарда:

$$R_{\rm AC}(x) = R_{\rm BC}(x) = x_1 R_{\rm AC}^0 + x_2 R_{\rm BC}^0, \qquad (1.69)$$

а объем подчиняется правилу Ретгерса:

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2, \tag{1.70}$$

где далее x_1 и x_2 – мольные доли чистых компонентов, R^0_{AC} , R^0_{BC} , V_1 и V_2 – длины связей и объемы элементарных ячеек в чистых структурах АС и ВС. Все атомы занимают правильные положения в кристаллической структуре, следовательно, релаксация структуры отсутствует (рис. 1.19). Параметр релаксации λ , определяемый следующим выражением:

$$\lambda = \frac{R_{\rm BC} - R_{\rm AC}}{R_{\rm BC}^0 - R_{\rm AC}^0},$$
(1.71)

примет в таком случае нулевое значение. Альтернативой виртуальному кристаллу является модель «чередования» связей, в которой, наоборот, все межатомные расстояния в кристалле приобретают только два значения, равные их значениям в чистых кристаллах, R_{AC}^0 и R_{BC}^0 , и параметр релаксации $\lambda = 1$ (рис. 1.19).

Очевидно, две рассмотренные выше возможности – это крайние случаи, в действительности осуществляется промежуточный случай, изображенный на рисунке 1.19 сплошными линиями.

Так, в результате рентгенографических исследований щелочногалоидных твердых растворов Вазашерна [*Wasastjerna I.A.*, 1946, 1949] пришел к выводу, что в них существуют заметные локальные смещения части ионов из идеальных положений. Согласовать такие смещения с сохранением исходной средней структуры (A,B)С можно было только при допущении, что замещающие друг друга ионы A и В находятся практически точно в правильных позициях структуры, а общие ионы C смещаются из центра правильного октаэдра, образованного ионами (A,B) по случайному закону. Несколько позже, чем Вазашерна, и более подробно рассмотрели задачу о локальных смещениях атомов в структуре твердого раствора типа NaCl Дарэм и Хоукинс [Durham G.S., Hawkins J.A., 1951].

Чисто геометрический подход к поиску параметров релаксации твердого раствора замещения основан на оптимизации длин связей методом ДЛС (англ. distance least squares) [Meier W.M., Villiger H., 1969]. В этом методе размещение атомов производится путем подгонки методом наименьших квадратов межатомных расстояний к некоторым априорно заданным расстояниям, типичным для данной свя-



Рис. 1.19. Изменение межатомных расстояний в зависимости от состава твердого раствора [*Урусов В.С. и др.*, 1997] в моделях виртуального кристалла (штрихпунктир), чередовании связей (штрихи) и по данным опыта (сплошные линии).

зи. Такой путь оптимизации индивидуальных длин связей в твердых растворах различного типа был применен Долласом [Dollase W.A., 1980, 1987]. Он же [Dollase W.A., 1980] для оценки релаксации структуры ввел понятие «податливости» позиции (англ. site compliance) C_s , под которой подразумевается реальная доля увеличения (или уменьшения) длины связи в пределе бесконечного разбавления (точечный дефект) относительно разности длин связи чистых компонентов. Продемонстрируем это на примере твердого раствора периклаз MgO – вюстит FeO. Связь Fe-O длиннее Mg-O на 0.058 Å, но в результате релаксации структуры действительное увеличение средней длины Fe-O в периклазе составляет только 0.03 Å, или 52 % от разности межатомных расстояний в чистых компонентах, т.е. $C_s = 52$ %. Подобным образом в вюстите среднее расстояние Mg-O не на 0,058 Å короче, чем Fe-O, а только на 0.03 Å, т.е. значение C_s также 52 %.

Между параметром релаксации λ и податливостью позиции C_s существует простое соотношение:

$$C_{\rm s} = 1 - \lambda. \tag{1.72}$$

Другими словами, чем больше податливость позиции, тем меньше релаксация связей вокруг примесного атома, находящегося в ней, т.е. тем ближе они остаются по величине к своим расстояниям в чистом кристалле примесного компонента, следовательно, в приведенном выше примере $\lambda = 48$ %. Помимо релаксации атомов в структуре при моделировании твердого раствора необходимо также учитывать распределение атомов в смешанной подрешетке, которое может отклоняться от полностью неупорядоченного (статистического) распределения и описываться степенью ближнего порядка. Понятие степени ближнего порядка о было введено Брэггом и Вильямсом [*Bragg W.L., Williams R.J.*, 1934–1935]:

$$\sigma = \frac{\overline{q} - q_{\min}}{q_{\max} - q_{\min}},\tag{1.73}$$

где \overline{q} – параметр, равный отношению числа разнородных пар М1-М2 к общему числу пар катионов во второй координационной сфере и усредненный для всех изоморфных позиций в структуре. Значение q_{\min} соответствует этому отношению для неупорядоченного твердого раствора с минимальным количеством разнородных пар, и его величина равна удвоенному произведению концентраций чистых компонентов 2x(1-x). Величина q_{\max} отвечает максимальному отношению числа разнородных пар М1-М2 к общему числу (гипотетическая сверхструктура). Отметим, что для вычисления о необходимо определение конфигурации второй координационной сферы вокруг изоморфной позиции, что в ряде случаев может вызывать затруднения и неоднозначности.

Если степень ближнего порядка σ становится для некоторых составов равной единице, то твердый раствор превращается в соединение определенного стехиометрического состава. В противном случае (степень ближнего порядка не равна 1) он характеризуется структурой, в которой происходит релаксация позиций катионов, анионов и всех межатомных расстояний, т.е. структура твердого раствора в общем случае не подчиняется строгой трехмерной периодичности [*Урусов В.С.*, 1992]. Для полностью неупорядоченного состояния $\sigma \rightarrow 0$.

Отметим, что определение степени релаксации твердого раствора представляет собой отдельную и не всегда осуществимую экспериментальную задачу, так как исследование локальной структуры прямыми методами, например EXAFS, сейчас достаточно сложно. Такие эксперименты для систем, представляющих минералогический интерес, осуществляются лишь в редких случаях (например, [*Waychunas G.A. et al.*, 1994; Лебедев А.И. и др., 2002]).

В связи с этим использование компьютерного моделирования, дающего дополнительные и независимые сведения о свойствах смешения твердых растворов и их структуре на современном качественном уровне, является чрезвычайно полезным. Однако до последнего времени методика такого моделирования не была до конца разработана. В мировой литературе имеются лишь немногие исследования этой проблемы.

1.8.3. Современные теоретические подходы к моделированию изоморфных смесей

На сегодняшний день теоретические подходы к моделированию твердых растворов могут быть отнесены к трем основным типам, каждый из которых имеет ряд своих достоинств и недостатков [Urusov V.S, 2000]: 1) феноменологические теоретические модели; 2) компьютерное моделирование методами *ab initio*; 3) атомистическое компьютерное моделирование с использованием межатомных потенциалов.

В течение длительного времени и во многих исследованиях единственным механизмом для расчетов энергий смещения и границ устойчивости протяженных по составу (в пределе – непрерывных) твердых растворов являлась феноменологическая теория изоморфизма, основанная, прежде всего, на атомистическом представлении о строении кристаллического вещества с учетом накопленных экспериментальных данных о физических свойствах кристаллов. Она базируется на учении о топологии структуры, валентности и характере химической связи и отражает развитие кристаллохимии в XIX-XX вв. Согласно этой теории, термодинамические функции смешения описываются полуэмпирическими уравнениями, связывающими их со смещениями атомов ближайшего окружения примеси. Одной из первых успешных попыток оценить энергию образования принято считать теорию финского ученого Вазашерны [Wasastjerna I.A., 1946, 1949] (на примере твердых растворов щелочногалоидных кристаллов типа NaCl). Удачная попытка сформулировать энергетическую теорию ионных твердых растворов замещения со структурными типами NaCl и CsCl была предпринята еще одним финским ученым – Хиеталой [Hietala J., 1963], в ней для учета релаксации решетки использовались сведения о термоупругих свойствах чистых кристаллов. Результаты расчетов этих авторов приводили к хорошему согласию с экспериментальными данными, в частности, для энтальпии смешения. В работах Урусова [Урусов В.С., 1977; Урусов В.С. и др., 1997; Urusov V.S., 2001] феноменологическая модель получила свое дальнейшее развитие и была распространена на твердые растворы с промежуточным характером химической связи, в том числе для оксидных и халькогенидных систем, а также солей различных кислородных кислот. Были теоретически обоснованы уравнения, описывающие такие свойства твердого раствора, как отклонение модуля упругости от аддитивности ΔK . энтальпия смешения ΔH_{cm} , значения компенсационной температуры т, параметр взаимодействия $Q_{(x)}$ и параметры Маргулиса Q_1 и Q_2 . Теория предсказывает для твердых растворов типа NaCl положительное отклонение межатомных расстояний и параметров ячейки от правила Вегарда (1.69) и мольного объема от правила аддитивности Ретгерса (1.70). Эта модель связывает отклонения свойств смешения твердых растворов от аддитивности с такими кристаллохимическими параметрами, как относительная разность межатомных расстояний, разность степеней ионности химических связей и др. Все это позволило в ряде простых случаев достаточно успешно оценить пределы взаимной смесимости компонентов бинарных систем.

В последние десятилетия произошел качественный скачок быстродействия компьютеров, что позволило перейти к компьютерному моделированию структуры и свойств не только идеальных кристаллов, но и изоморфных смесей, причем как полуэмпирическими методами парных потенциалов, так и методами «из первых принципов». В последнем случае используются, как правило, приближения широко распространенного метода самосогласованного поля Хартри-Фока (HF) и более современной теории функционала плотности (DFT) [Kohn W., 1999]. Очевидно, для этих целей нельзя ограничиться одной элементарной ячейкой, так как в общем случае неупорядоченного твердого раствора изоморфное замещение носит статистический характер. В связи с этим необходимо вовлекать в расчет по возможности максимальное число атомов, т.е. приходится иметь дело с большими сверхъячейками.

Методом квантовой химии первые попытки в 1981 г. смоделировать твердый раствор предпринял Суриков на примере системы SrO – BaO [*Суриков В.В.*, 1981]. Полученные им значения энтальпии смешения почти в два раза превышали экспериментальные в связи с отсутствием учета релаксации структуры, т.е. использовалось приближение виртуального кристалла. На графике зависимости теплоты смешения от состава имелись минимумы и максимумы, что связано с накоплением математических ошибок. Тем не менее работу Сурикова следует расценивать как пионерскую в области исследования твердых растворов методами квантовой химии.

В 1998 г. в работе [Konigstein M., Cora F., Rishard C. et al., 1998] твердые растворы $Mg_xMn_{(1-x)}O$, $Ca_xMn_{(1-x)}O$ и $Ni_xMn_{(1-x)}O$ были изучены как методом парных потенциалов при помощи программы GULP1.3 [Gale J.D., 1997], так и НF методом по программе CRYS-TAL [Dovesi R. et al., 1996]. Расчеты энтальпии смешения были проведены в 8–16 ионных сверхъячейках, т.е. всего в 2–4 раза крупнее элементарной ячейки. Поэтому, как было отмечено впоследствии в аналитическом обзоре Урусова [Urusov V.S, 2000] моделировались фактически не твердые растворы, а упорядоченные промежуточные соединения простого состава и поэтому согласие с опытом было не очень хорошим.

Возрастание компьютерных возможностей позволило увеличивать сверхъячейки для улучшения подобных расчетов. Так, в 2005 г. для металлических сплавов удалось провести ab initio расчет для 256атомной ГЦК-ячейки [Marten T. et al., 2005]. Но подобные расчеты все еще крайне трудоемки. С другой стороны, выбор ячеек меньших размеров не позволяет в принципе правильно передать свойства смешения и локальную структуру твердого раствора. В связи с иструдоемкостью математического моделирования ключительной больших ячеек в *ab initio* методах существуют специальные приемы имитации неупорядоченности. Они так или иначе направлены на подмену моделирования большой ячейки некоторым фрагментом кристаллической структуры и его последующей статистической обработкой методами Монте-Карло. В частности, суть кластерновариационного подхода (Cluster Variation Approach), подробно опи-санного в работе [Seko A. et al., 2006], состоит в том, что на первом этапе моделируются структуры и свойства нескольких десятков небольших кластеров разной конфигурации. На втором этапе выбирается большая ячейка из нескольких тысяч атомов и термодинамические свойства твердого раствора вычисляются как функции вероятности встречаемости различных кластеров. С многочисленными примерами таких расчетов можно ознакомиться в работах Винограда [Vinograd V.L., 2002; Vinograd V.L., Sluiter M.H.F., 2006]. Отметим, что такой подход не позволяет достоверно определить локальную структуру твердого раствора, но способен оценить термодинамические свойства (в частности, энтальпию смешения) достаточно хорошо. Так, для металлических сплавов очень хорошие результаты показало применение разновидности кластерного подхода (LS Green Function), предложенного Абрикосовым [Abrikosov I.A. et al., 1997].

В отличие от квантово-химического подхода, полуэмпирические атомистические методы не требуют рассмотрения внутриатомных взаимодействий. Это сильно облегчает задачу поиска минимума энергии системы. Поэтому, в связи с большей доступностью этих методов, они получили широкое распространение во многих научных группах ряда стран. Примеры успешного применения полуэмпирических методов Монте-Карло и молекулярной динамики для моделирования изоморфных смесей, как показано в обзоре [Gramaccioli C.M. (ed.), 2002] достаточно многочисленны. В 1996 году Тепеш с соавторами [Tepesh P.D. et al., 1996] моделировали твердый раствор CaO-MgO методом молекулярной динамики в сверхъячейке 2×2×2. Они предсказали слишком высокое значение энтальпии смешения в этой системе, что еще раз демонстрирует, что малое число замещающих позиций (32) недостаточно для имитации неупорядоченного твердого раствора [Urusov V.S., 2000]. В 2001 г. уже появилась возможность перейти к большим сверхъячейкам. Для моделирования энергетики твердых растворов Mg_rMn_{1-r}O в сверхъячейке 4×4×4, состоящей из 512 ионов, Аллан и др. [Allan N.L. et al., 2001] применили совокупность атомистических методов молекулярной динамики, Монте Карло и ab initio. Для описания межмолекулярного взаимодействия была выбрана ионная модель с использованием полуэмпирических потенциалов Льюиса и Кэтлоу [Lewis G.V., 1985; Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985]. На основе полученных значений потенциальной энергии были вычислены зависимости энтальпии смешения и энергии Гиббса от состава, определена критическая температура распада твердого раствора Mg_xMn_{1-x}O, а также построена фазовая диаграмма. Значение энтальпии смешения $\Delta H_{cm} = 5$ кДж/моль при $x_{MgO} = 0.5$ очень хорошо согласуется с экспериментальными данными $\Delta H_{cm} = 4.1$ кДж/моль при $x_{MgO} = 0.44$ и $\Delta \hat{H}_{cM} = 4.8$ кДж/моль при $x_{MgO} = 0.53$ [*Gripenberg H*. et al., 1978].

Таким образом, несмотря на возрастающую привлекательность *ab initio* подходов полуэмпирические методы атомных потенциалов часто оказываются более эффективными при компьютерном моделировании твердых растворов замещения. Однако проблема распределения атомов в сверхъячейке для имитации неупорядоченности остается актуальной для любого метода моделирования. Очевидно, чем ближе теоретическая модель воспроизводит неупорядоченное распределение атомов по позициям, тем вероятнее добиться хорошего согласия предсказанных свойств твердых растворов с экспериментальными результатами.

1.9. СОВРЕМЕННОЕ ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СТРУКТУРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Параллельно с самим методом атомистического моделирования кристаллических структур минералов и неорганических соединений развивались и компьютерные программы, обеспечивающие расчеты по этому методу. В настоящее время в исследованиях по структурному моделированию неорганических кристаллов используется ряд программ, которые имеют ряд общих черт: кулоновская составляющая структурной энергии суммируется в обратном пространстве методом Эвальда, а короткодействующие потенциалы суммируются в прямом пространстве в пределах той сферы, где они остаются существенными (обычно 15–20 Å). Общая энергия определяется суммированием парных и многочастичных взаимодействий. Поиск минимума энергии осуществляется варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки. Обычно в качестве алгоритма минимизации используют метод Ньютона–Рафсона. Разнообразие программных продуктов объясняется широким интересом научной общественности к атомистическому моделированию, вспыхнувшему в научных группах ряда стран благодаря бурному прогрессу компьютерных возможностей в конце 1970-х – начале 1980-х годов XX в.

Программа EMIN была написана Л.С. Дубровинским в середине 1980-х годов [Дубровинский Л.С., 1986] и явилась пионерской (к сожалению, практически единственной) отечественной программой в структурном моделировании. Более того, программа написана для компьютеров устаревших моделей серии ЕС и в настоящее время не может быть использована. В связи с этим метод обеспечивается только зарубежными программными продуктами, подавляющее большинство которых имеют либо американское, либо британское авторство. В Великобритании в 1970-ых и 1980-ых годах появились ряд конкурирующих между собой компьютерных программ, таких как HADES [Norgett M.J., 1972], MIDAS [Harding J.H., 1988], PLUTO [Catlow C.R.A., Norgett M.J., 1976; Harding J.H., 1982], METAPOCS и CASCADE [Leslie M., 1984], дальнейшая модификация которых привела к созданию Паркером программного продукта PARAPOCS [Parker S.C., Price G.D., 1989]. Процедура минимизации свободной энергии Гиббса была реализована в программе DMAREL [Willock D.J., et al., 1995]. Наиболее известными продуктами, созданными за пределами Великобритании, в этот период времени являлись WMINпакет Бузинга [Busing W.R., 1981], программный продукт РСК Вильямса [Williams D.E., 1972], и программа UNISOFT Экхольда [Eckold G et al., 1987]. Из вышеназванных программ авторами для проведения ряда расчетов использовался программный продукт METAPOCS (англ. Minimization of Energy Techniques Applied to Prediction of Crystal Structures) [Parker S.C., 1983; Parker S.C. et al., 1984]. Программа позволяет проводить минимизацию структурной энергии как с фиксированными параметрами элементарной ячейки, так и с возможностью их варьирования по определенным критериям. Отличительной особенностью программы является отсутствие в ней нетрансляцион-

ной симметрии между атомами (расчет начинается с допущения наиболее низкой симметрии – пр. гр. Р1). Достоинством этого подхода является то, что получаемая симметрия кристалла является также результатом расчета, а недостатком – резкое увеличение числа независимых атомов. В связи с этим программа не может быть использована для сложных кристаллов с большим числом атомов в элементарной ячейке. В программе МЕТАРОСЅ парная составляющая межатомного потенциала задается потенциалом Букингема с возможностью добавления потенциала типа Морзе, а также трехчастичного и гармонического потенциалов. Программа позволяет учитывать только статическую составляющую структурной энергии. Неучет колебательной энергии в виде (1.1) в процессе минимизации энергии сокращает время расчета примерно на два порядка, не давая, однако, существенных погрешностей. В отношении структуры это приближение приводит к недооценке объема элементарной ячейки порядка 1 %; упругие постоянные и частоты колебаний решетки при этом оказываются в среднем чуть завышенными по сравнению с результатами полной оптимизации внутренней энергии, даваемой выражением (1.1). Программа METAPOCS позволяет моделировать структуру и свойства кристаллов лишь при температуре абсолютного нуля, поскольку для ненулевых температур необходимо искать уже минимум свободной энергии G. С этими оговорками результаты расчета можно сравнивать и с экспериментами, проводимыми при комнатной температуре. Результатами расчета, помимо структуры и (возможно) пространственной группы, являются энергия сцепления, упругие и диэлектрические (статические и высокочастотные) постоянные. МЕТАРОСЅ имеет два режима работы – режим постоянного объема (в котором оптимизируются координаты атомов при фиксированных параметрах ячейки) и режим постоянного давления (в котором оптимизируются как атомные координаты, так и параметры решетки). Оптимизация параметров потенциалов в программе не предусмотрена. Программа была с успехом использована для моделирования и предсказания структур ряда оксидов и силикатов (например, [Parker S.C. et al., 1984; Parker S.C., Price G.D., 1985]). В своем первоначальном авторском варианте МЕТАРОСЅ был ориентирован на суперкомпьютер CRAY и был рассчитан на максимальное число атомов в элементарной ячейке, равное 300. Программа получена от ее автора в виде исходного текста и адаптирована в 1994 г. к стандартному персональному ІВМ-совместимому компьютеру (число частиц не более 64) [Урусов В.С. и др., 1994]. В 1997 году программа с помощью сотрудника ИК РАН А.Б. Товбиса была дополнительно адаптирована

для персональных ЭВМ класса Pentium. Модифицированная версия позволяла использовать до 400 независимых частиц в элементарной ячейке, что позволило использовать ее для моделирования точечных дефектов в кристаллической структуре.

В отличие от программы METAPOCS в программе WMIN [Busing W.R., 1981] во-первых, существует возможность фиксации некоторой части структурных параметров, что дает возможность проводить частичную оптимизацию с выбранными переменными величинами, а во-вторых, осуществлять по известным экспериментальным данным подбор параметров межатомных потенциалов. Аналогичная процедура оптимизации самих параметров потенциала была также реализована в менее известной программе PLUTO [Catlow C.R.A., Norgett М.J., 1976; Harding J.H., 1982]. Программы WMIN и МЕТАРОСЅ эффективно использовались с начала 1980-х годов для расчета структур и свойств большого числа кристаллов простых и сложных оксидов, силикатов и галогенидов. Эти две программы (как и все остальные подобного класса) позволяют в хорошем приближении воспроизводить структуру и ряд физических свойств изучаемых минералов и неорганических соединений, а также в ряде случаев и энергетику фазовых переходов.

Программа CASCADE [*Freeman C.M., Catlow C.R.A.*, 1990] и ее более старые версии HADES1-2-3 позволяли проводить моделирование непериодических фрагментов структуры, что делало их незаменимыми при моделировании различного типа дефектов в изучаемых кристаллах. Например, CASCADE был с успехом использован для моделирования дефектов и примесей в структуре касситерита SnO₂ [*Freeman C.M., Catlow C.R.A.*, 1990].

Ситуация существенным образом изменилась в середине 1990-х годов с появлением программного комплекса GULP (англ. <u>General</u> <u>Utility Lattice Program</u>) [Gale J.D., 1992–1994, 1997]. Как следует даже из названия, автор попытался максимально использовать все существующие наработки метода полуэмпирического моделирования для максимального расширения возможностей программы. На протяжении последующих десяти лет программа постоянно развивалась и превратилась в общепринятого программного лидера метода. На настоящий момент (версии 3.0–3.4) программа позволяет проводить минимизацию энергии в режимах постоянного давления (изменение координат атомов и параметров ячейки), постоянного объема (фиксированные параметры ячейки), а также варьировать только параметрами ячейки с фиксацией атомных координат. В программе используются различные оптимизационные алгоритмы поиска локальных структурных минимумов. GULP позволяет в равновесной точке рассчитать и широкий круг физических свойств кристалла, таких как упругие константы и модули сжатия, пьезоэлектрические, статические и высокочастотные диэлектрические константы, фононные спектры, термодинамические свойства (в том числе теплоемкость и энтропию, величины энергий Гиббса и Гельмгольца). Программа позволяет проводить анализ оптимальной кристаллической структуры на предмет длин и углов связей, межатомных расстояний, плотности и объема элементарной ячейки, электростатических потенциалов и градиентов электрического поля в разнообразных позициях. Для оценки зарядов некоторых сортов атомов существует возможность использовать алгоритмы ЕЕМ [Van Genechten K.A. et al., 1987] и QEq [Rappe A.K., Goddard III W.A., 1991].

По аналогии с более ранними программами WMIN и PLUTO, GULP позволяет осуществлять оптимизацию уточняемых параметров потенциалов для обеспечения наилучшего описания упругих констант, пьезоэлектрических модулей, статических и высокочастотных диэлектрических констант, модулей сжатия, энтропии, теплоемкости, энергии решетки и самой кристаллической структуры. Более того, в программе заложена возможность осуществлять помимо статических расчетов, молекулярно-динамические расчеты и расчеты методом Монте-Карло. GULP является свободно распространяемым программным продуктом [Gale J.D. Rohl A.L., 2003] и в настоящее время доступен по заявке научным пользователям по адресу http://www.ivec.org/GULP/. Отметим, что программа накладывает достаточно жесткие условия на конфигурацию компьютера – ранние версии программы компилировались только на многопроцессорных ЭВМ. Поэтому ряд расчетов по программе GULP в конце 1990-х годов (см., например, [Еремина Т.А. и др., 1998]) проводились авторами на вычислительных мощностях Лондонского королевского общества через Интернет в режиме удаленного терминала. Начиная с версии GULP1.3 появилась возможность компиляции программы на персональную ЭВМ класса Pentium4 с использованием операционной среды Unix-Linux.

Интерес к расчету кристаллических поверхностей привел к появлению программных продуктов, реализующих возможность атомистического моделирования в этом направлении. Долгое время основной программой для таких расчетов являлся MARVIN [*Gay D.H.*, *Rohl A.L.*, 1995], который разрабатывался в течение ряда лет в качестве независимой альтернативы GULP. Помимо этого продукта, для расчета оптимального габитуса кристаллов, структуры и релаксации

кристаллической поверхности используется программа METADISE (англ. – Minimum Energy Technique Applied to Dislocation, Interface and Surface Energies) Стивена Паркера [Watson G. et al., 1996]. METADISE позволяет осуществлять расчеты энергетики поверхности кристалла по методике, изложенной в параграфе 1.7. Несколько лет назад для обеспечения максимального удобства конечного пользователя авторы программных продуктов GULP и MARVIN договорились об объединении функциональных возможностей. MARVIN органически влился в GULP последних версий (GULP 3.0 и выше), что позволяет в рамках одного продукта проводить практически все возможные вычисления методом атомистических потенциалов. Для удобства визуализации исходных данных и результатов расчета в GULP дополнительно был внедрен графический интерфейс GDIS (http://gdis.seul.org/), что в ряде случаев позволяет существенным образом упростить постановку расчетной задачи. Так, например, для проведения расчетов поверхностной энергии кристалла размеры областей 1 и 2 (см. рис. 1.16), требуемых для обеспечения точности 0.001 Дж/м², могут быть оценены не выходя из GDIS-графического интерфейса.

Для проведения молекулярно-динамических расчетов хорошей альтернативой программе GULP может быть программный комплекс DL POLY [Todorov I.T., Smith W., 2004], специально разработанный для моделирования фрагментов структур минералов, макромолекул, полимеров и ионных систем. Для проведения расчетов с помощью программного комплекса DL POLY исходные данные задаются в виде четырех файлов (CONFIG, CONTROL, FIELD, TABLE). В файле CONFIG задается тип граничных условий (периодические, непериодические), размер фрагмента моделирования, обозначение и нумерация атомов системы, их координаты (а также при необходимости скорости и силы). В файле CONTROL задаются параметры, необходимые для численного интегрирования уравнений движения: температура, давление, временной шаг моделирования, энергия и направление движения атома отдачи, количество шагов, время работы. В файле FIELD задаются массы и эффективные заряды всех типов атомов, а также тип и параметры потенциалов межатомного взаимодействия. Файл TABLE используется, если межатомные потенциалы необходимо задавать в табулированной форме. Этот программный комплекс, адаптированный для работы в режиме параллельных вычислений обеспечивает хорошее быстродействие даже для фрагментов структур, содержащих первые миллионы атомов.

ГЛАВА 2

РАЗРАБОТКА И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АТОМИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

2.1. МЕТОД МИНИМИЗАЦИИ ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ, ОСНОВАННЫЙ НА ПОИСКЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ЗАРЯДОВ НА АТОМАХ

Проблема учета энергии переноса заряда ΔE (1.17) при частичной ионизации катионов потребовала от авторов разработки некоторой физически разумной процедуры гибридизации валентной оболочки и смешения энергий отдельных валентных уровней. Как показано в главе 1, простая процедура последовательной ионизации не отражает в большинстве случаев реальный ход ионизации атома в кристалле, а временный выход [Дубровинский Л.С., 1986; Урусов В.С. и др., 1994], заключающийся в использовании эмпирической подгонки энергии переноса заряда к экспериментальным значениям энергии атомизации, не может быть признан удовлетворительным. Причина такого положения заключается в том, что многовалентные атомы в кристалле находятся в некотором «смешанном» валентном состоянии. Для максимально корректного учета такого смешивания требуется разработка принципиально иных и физически обоснованных моделей. В связи с этим перед авторами встала задача развить оригинальные и более последовательные способы учета энергии переноса заряда и показать, что таким путем достигается заметное улучшение результатов компьютерного моделирования структуры и свойств неорганических кристаллов.

2.1.1. Разработка методики учета энергии переноса заряда

Давно известно, что энергия последовательной ионизации атома $\Delta E(q)$ может быть выражена как степенная функция от q (q – степень ионизации или число электронов в валентной оболочке)

[Jorgensen C.K., 1962]. Такой способ оценки энергии переноса заряда является вполне адекватным для одновалентных атомов в кристаллах щелочных галогенидов [Ferreira R.J., 1964]. Однако применение такой простой степенной функции для соединений с многовалентными атомами, валентная оболочка которых не ограничена электронным уровнем одной симметрии, неоправданно (см. рис. 1.3). Из анализа результатов работы [Урусов В.С. и др., 1994] следует, что такая простая модель последовательной ионизации атома будет систематически занижать значения ΔE и, следовательно, завышать итоговые значения энергии атомизации. Это происходит потому, что ионизация многовалентного атома, находящегося в кристалле в гибридном валентном состоянии, радикально отличается от последовательной ионизации изолированного атома. Энергетика переноса заряда в таком случае будет определяться типом валентных электронов, отрываемых от катиона, так как р-электроны отрываются от атома легче, чем s-электроны. Это тем более справедливо для атомов переходных металлов с их сложным валентным состоянием из s-, p- и d-электронов. Очевидно, что для таких многовалентных атомов необходимо использовать некоторый метод смешения энергий отдельных валентных уровней энергий (например, энергий ионизации s- и pэлектронов или s-, p- и d-электронов). Так как принцип такого смешения в случае частичной ионизации, вообще говоря, неизвестен, то функцию зависимости энергии переноса заряда от степени ионизация атома необходимо модернизировать эмпирически. Попытки такой модификации предпринимались рядом авторов [Watson R.E. et al., 1983; Дубровинский Л.С., 1986]. Однако, как показано в главе 1, такие синтетические кривые учета энергии переноса заряда разумно описывают процесс катионной ионизации только в некотором ограниченном интервале ионизации.

Способы учета энергии переноса нецелочисленного заряда катиона, находящегося в гибридном валентном состоянии при любом значении степени ионизации разрабатывались авторами в серии работ на протяжении ряда лет [Urusov V.S., Eremin N.N., 1995, 1996, 1997; Еремин Н.Н., 1996; Урусов В.С., Еремин Н.Н., Оганов А.Р., 1997; Урусов В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н., 1999]. Ведущим принципом этих моделей является метод выравнивания орбитальных электроотрицательностей (Electronegativity Equalization Method – EEM) отдельных уровней. Однако, в отличие от широко известного EEMметода Мортье, используемого для определения эффективных зарядов атомов [Van Genechten K.A. et al., 1987] предлагаемые модели основаны на выравнивании электроотрицательностей не различных атомов, а электронных уровней одного ионизируемого атома. Под орбитальной электроотрицательностью в данном случае понимается

первая производная энергии по ее заселенности: $\chi_i = \frac{dE_i}{da_i}$, где q_i –

число электронов [Urusov V.S., Eremin N.N., 1997]. Тогда принцип выравнивания сводится к требованию: $\chi_s = \chi_p = \chi_d = \dots$. Это условие является основанием для определения заселенности s, p, d, fорбиталей при заданной величине q_i , т.е. для восстановления хода ионизации. Ниже приведены описание и сравнительный анализ моделей учета энергии переноса заряда, предложенных авторами.

<u>Модель 1.</u> В своем первоначальном варианте [*Еремин Н.Н*, 1996; Urusov V.S., Eremin N.N., 1997], энергия переноса заряда для выбранного уровня (скажем, *р*-типа) обратно зависела от отношения электроотрицательностей уровней $\frac{\chi(p)_i}{\chi(s)_i + \chi(p)_i}$ с поправкой на относи-

тельное количество электронов данного типа на каждом последовательном шаге ионизации атома $\frac{q(s)_i}{q(p)_i}$ («вес уровня»):

$$\Delta_{i}E(p) = \Delta_{i}q \frac{\chi(s)_{i}}{\chi(p)_{i} + \chi(s)_{i}} \frac{q(s)_{i}}{q(p)_{i}} (E(p)_{i} - E(p)_{i'}), \quad (2.1)$$

где $\Delta_i q$ – сумма изменений по *i* электронным уровням степеней ионизации атома на данном *i*-шаге, $E(p)_i$ – энергия ионизации *p*уровня с заселенностью, равной $q(p)_i$, при данном шаге ионизации, а $E(p)_{i'}$ – энергия на предыдущем шаге. В таком случае процесс последовательной ионизации атома с $ns^{2q(s)}np^{2q(p)}$ валентной оболочкой будет описываться следующим выражением:

$$4\Delta E_q = 2\sum_{q(s)=1}^{1-q(s)} \Delta_i E(s) + 2\sum_{q(p)=1}^{1-q(p)} \Delta_i E(p) .$$
 (2.2)

Численные коэффициенты выражения (2.2) определяются заданной электронной конфигурацией атома (например, для $ns^{q(s)}np^{3q(p)}$ конфигурации они примут значения 4, 1 и 3 соответственно). Использование такого варианта обеспечивает одновременное начало и полную одновременную ионизацию обоих электронных уровней (s и *р* в приведенном примере). К недостаткам процедуры следует отнести тот факт, что орбитальные электроотрицательности χ_s и χ_p уровней только стремятся выровняться, но не выровнены до конца в любой данной точке процесса ионизации. Таким образом, такая процедура, строго говоря, не соответствует принципу *EEM*. Спорным моментом является также введение весовых множителей для электронных уровней. Ясно, что имеются все основания искать другие способы расчета энергии переноса заряда, которые были бы более обоснованными и давали бы лучшие результаты. Тем не менее, как показано в [*Urusov V.S., Eremin N.N.*, 1997], эта модель обеспечивает появление отчетливо выраженного минимума на зависимости полной энергии кристалла от параметра ионности (степени ионизации и зарядов атомов) и удовлетворительное согласие рассчитанной энергии с экспериментальной энергией атомизации для целого ряда минералов.

<u>Модель 2.</u> Отличие этой модели от предыдущей заключается в том, что из выражения (2.1) удаляются весовые множители. Тогда в процессе смешанной ионизации атомных орбиталей один из электронных уровней исчерпывается до окончания полной ионизации всего атома и на завершающей стадии происходит последовательная ионизация электронов с другого уровня. Тестирование такой процедуры показало, что на синтезируемой кривой энергии переноса заряда ΔE не возникает ощутимого излома (рис. 2.1, δ). Проверка данной модели показала, что полученные таким образом оценки энергий переноса заряда существенно лучше, чем при использовании схемы с весами.

Модель 3. Наиболее последовательным способом оценки энергии переноса заряда является процедура, основанная на принципе ЕЕМ: $\chi_s = \chi_p = ... \chi_i$. Однако корректная реализация *EEM*-процедуры возможна лишь при снятии требования на одновременное начало ионизации всех смешиваемых уровней. В такой процедуре (рис. 2.1, в) орбитальные электроотрицательности уровней могут быть равны лишь на определенных промежуточных этапах ионизации, а в начале и в конце процесса происходит последовательная ионизация отдельных (несмешанных) электронных уровней. Проверка этой методики показала, что результаты оценок энергии переноса заряда практически равны полученным по модели 2 (рис. 2.1, δ) и лишь на начальных этапах оценки результаты слегка различаются (ДЕ чуть меньше) изза ионизации только менее электроотрицательного уровня. На синтезируемой ЕЕМ-кривой ДЕ также не наблюдается никаких точек излома (рис. 2.1, б). Такая процедура ЕЕМ, по-видимому, приводит к наименьшей величине энергии переноса заряда среди всех возможных



Рис. 2.1. Изменение энергий ионизации s- и p- электронных уровней атома Si в зависимости от степени ионизации f (заряда Z). a – вадратами показаны экспериментальные значения потенциалов ионизации, кружками – последовательная ионизация атома Si; δ – кривые смешанной ионизации sи p- электронных уровней атома Si для различных моделей (1,2,3 – см. в тексте); ϵ – схема, иллюстрирующая применение процедуры выравнивания орбитальных электроотрицательностей по модели 3.

схем ионизации, поскольку выравнивание орбитальных электроотрицательностей (химических потенциалов электронов [Mortier W.J., 1987; Урусов В.С., 1994]) учитывает требование минимума энергии данного процесса. Отмеченные особенности (выравнивание орбитальных электроотрицательностей, отсутствие изломов на кривой энергии переноса заряда и, как будет показано в главе 3, достаточно высокая результативность при моделировании структур и свойств минералов) приводят к выводу о том, что *EEM*-процедура является наиболее корректной для расчета энергий переноса заряда атомов.

Отметим, что авторами тестировались и ряд других возможных вариантов, описывающих процесс ионизации атома. В частности, была рассмотрена процедура, аналогичная процессу испарения механической смеси двух различных взаимо-нерастворимых жидкостей. Однако оказалось, что все другие варианты, в том числе и такая модель, оказались очень нереалистичными и графики кривой ионизации атома имеют сильный излом. Таким образом, для оценок энергии переноса заряда можно рекомендовать как *EEM*-модель 3, так и модель 2, поскольку результаты расчета по обеим моделям практически равны друг другу (рис. 2.1, δ).

2.1.2. Программный продукт VALUES

Для практических расчетов энергии переноса заряда для различных химических элементов в различных валентных конфигурациях программа VALUES, реализующая как ЕЕМбыла написана процедуру расчета (модель 3), так и модель 2. Отметим, что для анионов и катионов 1а-группы таблицы Менделеева процедура смешивания электронных уровней не требуется, так как для них достаточно корректно определить кривую в пределах одной валентной оболочки. В качестве исходных данных для расчета необходимо иметь информацию об ионизации конкретных электронных уровней в свободных атомах. Это было проделано рядом исследователей [Чаркин О.П., 1980; Watson R.E. et al., 1983; Allen L.C., 1989] которые использовали спектроскопические данные [Moore C.E., 1958]. Эти данные пересмотрены авторами с целью построения одноэлектронных полиномиальных кривых (по аналогии с формулой (1.17) для атома в целом), описывающих зависимость энергии ионизации конкретного *i*-уровня от степени ионизации q, для атомов в определенных валентных состояниях:

$$\Delta E_i = \gamma q^3 + \beta q^2 + \alpha q \;. \tag{2.3}$$

Для получения величин α , β и γ использовались как потенциалы ионизации, так и значения сродства к электрону. На рис. 2.2, *а*–б изображены в качестве примеров кривые переноса заряда для атомов кислорода и серы в зарядовом интервале от +1.5 до -2.0*e*, описанные таким полиномом третьей степени.

Как видно из рисунка, сродство атомов серы и кислорода ко вторым электронам сильно отрицательно, что приводит к положительным



Рис. 2.2. Синтезированные кривые переноса заряда для атомов кислорода (*a*) и серы (*б*).

значениям сумм первого и второго сродства и, следовательно, к нестабильности двукратно заряженных анионов в свободном состоянии. Коэффициенты полиномов, описывающих ионизацию анионов, приведены в табл. 2.1, а различных валентных оболочек катионов – в табл. 2.2. Используя данные табл. 2.1, можно легко оценить экстраполяционные значения величин сродства анионов VI группы к двум электронам. Эти величины равны: $\Sigma F(O^{2-}) = -7.62$ эВ (-735 кДж) (см. рис. 2.2, *a*); $\Sigma F(S^{2-}) = -4.36$ эВ (-420 кДж) (см. рис. 2.2, *б*), что хорошо согласуется с лучшими эмпирическими оценками этих величин $\Sigma F(O^{2-}) = -678(63)$ кДж; $\Sigma F(S^{2-}) = -414(63)$ кДж [*Thakur L., Sinha A., Thakur K.P.*, 1978].

Для удобства использования программы все данные об ионизации отдельных валентных уровней нескольких десятков атомов, приведенные в табл. 2.1 и 2.2, были табулированы непосредственно в базе данных программы.

В программе заложена возможность работы с базой данных: доступны функции добавления, редактирования, просмотра и удаления полей, соответствующих различным атомам. Изначально программа была ориентирована на смешивание двух различных электронных уровней, однако в последней версии программы [Urusov V.S., Eremin N.N., Obolenskii O.V., 2000] предусмотрена возможность смешивания тройных конфигураций, например spd-гибридных валентных состояний для катионов Mn^{III} и Cr^{III} . Синтезированная таким образом по модели 3 кривая ионизации атома Cr в spd-состоянии приведена на рис. 2.3. Подробное описание программы приведено в приложении 1.

Таблица 2.1. Коэффициенты α , β и γ уравнения 2.3 для ряда анионов. Значения *q* принадлежат интервалу от -1 до 0. ΔE выражена в эВ

Атом	Z	α	β	γ
Н	1	7.187	6.433	-
F	9	9.836	6.985	0.599
Cl	17	8.045	4.680	0.245
Br	35	7.201	4.235	0.405
I	53	6.557	3.680	0.203
0	8	16.220	28.560	4.719
S	16	12.320	16.760	0.081
Se	34	10.155	17.464	2.460
Те	52	10.939	14.061	0.200

Таблица 2.2. Коэффициенты α , β и γ уравнения 2.3 для различных валентных конфигураций некоторых катионов. Значения *q* принадлежат интервалу от -1 до 0, ΔE выражена в эВ

Атом	Z	γ(s)	β(s)	α(s)	γ(p)	β(p)	<u>α(p)</u>	γ(d)	β(d)	α(d)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
s-конфигурация										
Н	1	-	6.433	7.187	-	-	-	-	-	-
Li	3	-	2.386	3.004	-	-	-	-		-
Na	11	-	2.295	2.845	-	-	-	-	-	-
K	19	-	1.920	2.420	-	-	-	-	-	-
Rb	37	-	1.845	2.335	-	-	-	-	-	-
Cu	29	-	6.27	1.45	-	-	-	-	-	-
Ag	47	-	7.18	0.41	-	-	-	-	-	-
Cs	55	-	1.711	2.180	-	-	-	-	-	-
				sp	-конфиг	урация	_			
Be	4	-	15.299	13.470	-	26.280	0.082	-	-	-
Mg	12	-	11.321	13.078	-	22.061	-1.171	-	-	-
Ca	20	-	9.062	10.171	-	16.620	0.149	-	- 1	-
Sr	38	-	8.341	9.531	_	14.203	0.721	-	-	-
Ba	56	-	4.997	9.680	-	10.021	2.330	-	-	-
Zn	30	-	13.142	16.208	-	29.101	-3.790	-	-	-

Продолжение таблицы 2.2										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
s2p-конфигурация										
В	5	-	56.226	19.676	-	55.525	6.435	-	-	-
Al	13	6.486	30.435	20.969	-	39.153	4.892	-	-	-
Ga	31	7.622	31.002	24.477	-	41.157	4.313	-	-	-
In	49	6.406	28.592	22.892	-	37.290	4.970	-	-	-
Tl	81	6.178	30.375	25.957	-	38.683	5.467	-	-	-
	s2d-конфигурация									
MnIII	25	12.78	26.36	12.43	-	-	-	20.28	41.70	27.15
	sd2-конфигурация									
Sc	21	13.762	18.032	9.587	-	-	-	-8.575	57.119	-2.724
La	57	7.52	21.10	6.50	-	-	-	-8.01	47.43	-2.71
Mn	25	12.12	24.47	12.09	-	-	-	72.88	5.69	6.31
Y	39	6.291	21.108	10.322	-	-	-	5.935	29.637	4.848
	sp2-конфигурация									
AI	13	3.713	26.621	32.886	33.510	-1.375	17.793	-	-	-
	sp3-конфигурация									
C	6	17.60	78.78	77.82	29.12	83.12	27.04	-	-	-
Si	14	8.159	56.811	62.319	32.319	35.200	27.541	-	_	-
Ge	32	21.465	38.625	70.261	40.212	26.110	28.711	-	-	-
				s2p	2-конфи	гурация				
Si	14	11.893	66.617	36.360	25.680	46.260	19.430	-	~	-
Ge	32	11.413	66.846	39.501	27.493	43.780	18.857	-	-	-
Sn	50	11.147	57.017	37.446	20.587	42.880	17.353	-	-	-
Pb	82	11.200	56.469	43.332	17.601	47.840	16.620	1	-	-
C	6	12.48	110.15	37.150	33.60	79.60	23.04	-	-	ŀ
s2d2-конфигурация										
Ti	22	14.370	88.290	4.350	-	-	-	12.507	61.992	29.242
Zr	40	5.387	55.187	12.446	-	-	-	21.740	34.621	25.559
	s2p3-конфигурация									
Р	15	50.799	121.75	55.399	40.405	81.887	35.067	-	-	-
As	33	48.819	116.54	58.260	49.682	71.963	33.864	-	-	-

ų,

107

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sb	51	22.188	93.777	55.989	42.781	66.631	29.211	-	-	-
Bi	83	27.199	79.309	72.670	24.782	82.964	26.177	-	-	-
spd-конфигурация										
CrIII	24	12.90	24.38	19.22	10.96	21.76	7.20	-19.65	70.80	19.29
MnIII	25	13.78	24.64	20.40	12.431	21.61	7.12	-14.43	66.85	26.39

Окончание таблицы 2.2



Рис. 2.3. Энергия переноса заряда для атома Cr в *spd*-валентном состоянии. Сплошными линиями показаны кривые ионизации 4*s*, 4*p*, и 3*d* электронных уровней, штрихпунктир – ход кривой ионизации атома Cr в гибридном валентном состоянии, квадратами показаны значения последовательной ионизации атома Cr.

Таким образом, разработанные методики оценки энергии переноса заряда, реализованные в программном продукте VALUES, позволяют рассчитать энергию переноса заряда при любых значениях атомных зарядов. Это дает возможность перейти от величины структурной энергии $E_{\rm стр}$, рассчитываемой методом атомистических потенциалов согласно (1.16), к значению энергии атомизации соединения $E_{\rm ar}$ (1.15), что позволяет сопоставлять рассчитанные значения энергии с экспериментальными термохимическими величинами $E_{\rm ar}$. Более того, проведение серий вычислений при различных значениях атомных зарядов в соединении (степеней ионности связи), позволяет в принципе определить оптимальный набор эффективных зарядов атомов, при котором

величина энергии атомизации соединения примет минимальное значение. Детали разработанной авторами процедуры поиска минимума энергии атомизации описываются в следующем параграфе.

2.1.3. Общая схема проведения моделирования путем оптимизации энергии атомизации соединения

В рамках разработанной оригинальной методики процедура моделирования разбивается на несколько этапов в соответствии с рис. 2.4. На первом этапе выбираются границы варьирования атомных зарядов, которые в принципе достаточны для теоретического моделирования кристаллической структуры соединения. В идеальном случае верхней границей является модель с формальными зарядами атомов, а нижней полностью ковалентное соединение. Однако достаточно часто соединение с нулевыми зарядами на атомах, связи в котором обеспечиваются исключительно ковалентными потенциалами типа Морзе, неустойчиво, и нижнюю границу устойчивости приходится подбирать либо опытным путем, либо исходя из общих кристаллохимических представлений о минимально допустимых величинах зарядов в конкретном соединении.

Для упрощения поиска стартовых значений потенциалов параметр «мягкости» потенциала Морзе о рекомендуется связать с параметром «жесткости» потенциала Букингема известным соотношением (1.25).

После нахождения стартовых значений атомных зарядов и оптимизации параметров потенциалов Морзе и Букингема для этих граничных случаев осуществляется определение параметров потенциалов Морзе и Букингема и для всех промежуточных значений степеней ионности (с определенным шагом по f). Для этого в потенциалы вводятся весовые функции. Авторами неоднократно показывалось [Urusov V.S., Eremin N.N., 1995, 1996, 1997; Epemuh H.H., 1996; Урусов В.С., Epemuh H.H., Оганов А.Р., 1997; Урусов В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н., 1999], что наилучшие результаты обеспечиваются квадратичной весовой функцией. Коэффициенты A и D потенциалов Букингема и Морзе определяются для каждого значения степени ионности f: $D_f = (1 - f^2)D_0$, $A_f = f^2A_0$. Тогда полный парный потенциал взаимодействия будет выглядеть следующим образом:

$$V_{ij}(R_{ij}, f) = f^{2} \Big[Z_{i} Z_{j} / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) \Big] - (1 - f^{2}) D_{ij} \{ \exp[2\sigma_{ij}(R_{ij}^{0} - R_{ij}) - 2\exp[\sigma_{ij}(R_{ij}^{0} - R_{ij})] \} - c_{ij} / R_{ij}^{6}.$$
(2.4)



Рис. 2.4. Схема структурного моделирования путем минимизации энергии атомизации соединения.

В каждом конкретном случае поиск минимума структурной энергии соединения осуществляется путем варьирования атомных координат и параметров элементарной ячейки. Далее структурная энергия вносится в качестве основного вклада в энергию атомизации соединения в соответствии с изложенной выше процедурой учета энергии переноса заряда. Построение зависимости E(f) позволяет найти оптимальное значение степени ионности, при котором энергия атомизации принимает минимальное значение. Для этого можно применить стандартную процедуру нахождения экстремума функции, заданной табличными значениями. При необходимости более точное определение минимума на кривой E(f) осуществляется путем проведения серии уточняющих расчетов с более мелким шагом по f. Результативность и предсказательная возможность вышеизложенной методики, использованной авторами на ряде распространенных минералов, демонстрируется в параграфе 3 третьей главы.

2.2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК СТРУКТУРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛОВ

Как говорилось в главе 1, в настоящее время теоретические подходы к моделированию структур и свойств концентрированных твердых растворов могут быть основаны как на феноменологических
моделях, так и на расчетах методами полуэмпирических атомистических потенциалов и *ab initio*. В случае повышения концентрации примеси в структуре дефекты начинают взаимодействовать друг с другом и модель вложенных сфер Мотта–Литтлтона [*Mott N. F.*, *Littleton M.J.*, 1938], используемая для расчетов точечных дефектов в методе межатомных потенциалов, становится неприменимой. Для учета всех возможных взаимодействий между многочисленными локальными конфигурациями вокруг атомов примесей, которые возникают в такой смеси, требуется применение принципиально иных моделей. Ниже излагается оригинальная методика моделирования концентрированных твердых растворов замещения во всем диапазоне составов твердого раствора.

2.2.1. Особенности оригинальной методики структурного моделирования твердых растворов замещения

В рамках предложенной авторами методики процедура моделирования бинарного твердого раствора разбивается на несколько этапов в соответствии со схемой (рис. 2.5). На первом этапе подбирается согласованный набор межатомных потенциалов, позволяющий корректно воспроизвести структурные, упругие и термодинамические характеристики всех чистых компонентов изучаемой системы. Под согласованным набором понимается такой набор потенциалов, который может быть впоследствии применен для любого состава твердого раствора. Это накладывает определенные требования (аналогичная форма потенциала для крайних компонентов, одинаковые параметры общих потенциалов взаимодействия, точное или примерное равенство эффективных атомных зарядов и т.д.)¹. После оптимизации пробной модели проводится ее тестирование на крайних членах изоморфного ряда, и в случае хорошего описания структурных, упругих и термодинамических характеристик чистых компонентов во всем необходимом диапазоне РТ-условий модель утверждается в качестве рабочей для последующего моделирования промежуточных составов.

На втором этапе выбирается сверхструктура, в пределах которой задаются конфигурации различного состава, максимально приближенные к неупорядоченному твердому раствору. Проблемы, связанные с выбором неупорядоченной конфигурации, и способы их решения описаны в параграфе 2.2 настоящей главы.

¹ Требование равенства зарядов не является принципиальным, оно связано с необходимостью уменьшить объем требуемых вычислений. Вероятно, в ближайшем будущем это условие будет снято.



Рис. 2.5. Общая схема структурного моделирования бинарного твердого раствора по предлагаемой методике.

На третьем этапе для каждого состава твердого раствора (не менее пяти-семи для бинарной системы и не менее двадцати-тридцати для тройной) осуществляется минимизация энергии межатомного взаимодействия для выбранной атомной конфигурации при заданном значении температуры (давлении). Такое минимальное количество составов необходимо для определения поведения зависимости кривой $\Delta G(x)$, которая в случае ограниченной растворимости обоих компонентов имеет два минимума (см. рис. 1.18). Заметим, однако, что из-за симметричности атомных конфигураций их число существенно меньше числа составов. Например, для моделирования тройной системы корунд – гематит – эсколаит в сверхъячейке, содержащей 192 катионные позиции, для 28 различных составов достаточно всего семи уникальных конфигураций (из них три бинарные, три тройные, а последняя – чистые компоненты) (рис. 2.6), следовательно, для проведения серии расчетов в бинарной системе (Al.,Cr)₂O₃ достаточно использовать только четыре оптимальные конфигурации (конфигурации 1, 2, 3 и 4 на рис. 2.6).

Отметим, что третий этап является самым трудоемким, несмотря на тот факт, что атомистические расчеты являются не столь длительными, как расчеты *ab initio*. Так, один компьютерный расчет по программе GULP с определением структурных, упругих и термодинамических свойств твердого раствора (при определенных составе и температуре) для сверхъячейки, содержащей сотни атомов, на современном компью-



Рис. 2.6. Семь конфигураций размещения катионов по сверхъячейке, требуемых для моделирования 28 составов твердых растворов в тройной системе корунд–гематит–эсколаит.

тере занимает десятки минут. Следовательно, для проведения полного цикла расчетов для бинарной (тем более тройной) изоморфной системы (несколько составов, десятки значений температуры) расход компьютерного времени составляет уже дни и недели.

После нахождения для каждого случая оптимального расположения атомов в сверхъячейке, отвечающего энергетическому минимуму, проводится дальнейшая обработка результатов с целью получения различных свойств смешения (энтальпии смешения, отклонений от аддитивности объема и модуля сжатия, колебательной энтропии и др.). На пятом этапе проводится анализ локальной структуры твердого раствора с целью определения атомных смещений, оценки сдвигаемостей атомов из своих регулярных позиций, податливости позиций, получения частотных диаграмм межатомных расстояний в твердом растворе и т.д. Возможности оригинальных авторских программ для такого анализа описаны в параграфе 2.4 настоящей главы.

2.2.2. Выбор сверхъячейки и возможные способы оценки параметров порядка-беспорядка

Важным и необходимым шагом при моделировании твердого раствора является выбор репрезентативной ячейки для последующего расчета. Разумно выбрать, во-первых, оптимально большую сверхьячейку, а во-вторых, ячейку, состоящую из атомов, не связанных между собой никакими операциями симметрии, кроме трансляций (пр. гр. P1). Снятие условий локальной симметрии обусловлено реальной структурой твердого раствора, допускающей атомные смещения и, как следствие, изменение координат атомов и искажение параметров ячейки. Однако экстенсивный путь максимального увеличения параметров сверхъячейки приводит часто к абсолютно неоправданному увеличению времени расчета и усложнению задачи. Проведенный авторами анализ расчетов показал, что уже при количестве замещающих друг друга атомов в сверхъячейке порядка нескольких сотен определенным образом заданная конфигурация замещающих друг друга атомов в узлах отдельной подрешетки позволяет существенно приблизиться к статистическому распределению в регулярном твердом растворе замещения. Дополнительным критерием размерности ячейки являлись вычислительные возможности программы GULP. Версии программы 1.1.-1.3 не позволяли проводить расчеты с числом частиц более 500. В версии 3.0 и более поздних за счет динамической организации массивов жесткое ограничение на число частиц было снято, но практически работать с ячейками, содержащими более 1000 частиц, крайне затруднительно, что связано с резким уве-личением времени расчета ($t \approx n^3$, где n – число частиц). В связи с этим при моделировании твердых растворов со структурами типа галита выбиралась сверхъячейка, содержащая 512 атомов, со структурами типа корунда – 480, со структурой типа рутила – 384, для оливиновой структуры хризобериллов – 384 атома (рис. 2.7, а-г, цветная вклейка).

Следующим шагом является выбор внутри сверхъячейки случайного расположения изоморфно замещающих друг друга атомов по

изначально эквивалентным позициям в соответствии с составом твердого раствора. В работах [Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин *H.H.*, 2002, 2003] на примере оксидных твердых растворов M¹_xM²₍₁₎ »О со структурой типа NaCl авторами была предложена методика имитации неупорядоченности в твердом растворе замещения. В качестве критерия близости к статистическому распределению замещающих друг друга атомов по сверхъячейке (в данном случае – катионов) в этой методике использовался классический параметр ближнего порядка о теории Брэгга-Вильямса (1.73). В данном случае величина q определяется как параметр, равный отношению числа разнородных пар М1-М2 к общему числу пар катионов во второй координационной сфере и усредненный для всех катионов в сверхъячейке. Тогда q_{min} соответствует неупорядоченному твердому раствору с минимальным количеством разнородных пар, а *q*_{max} – максимально упорядоченному твердому раствору (гипотетическая сверхструктура). Для полностью упорядоченного состояния параметр о равен 1 ($q = q_{max}$), а для полностью разупорядоченного состояния $\sigma =$ 0 ($q = q_{\min}$). В случае, когда значения q_{\min} и q_{\max} определены, становится возможным по формуле (1.73) рассчитать σ для конкретной конфигурации.

В качестве примера приведем расчет неупорядоченной конфигурации твердого раствора $M1_xM2_{(1-x)}O$ со структурой типа NaCl [*Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н.,* 2002]. В таких твердых растворах возможны различные способы размещения ближайших друг к другу атомов M1 и M2, т.е. размещающихся во второй координационной сфере (кубоктаэдр, KЧ = 12) относительно данного. Симметрии всех возможных конфигураций второй координационной сферы, число которых составляет около двух тысяч, проанализированы в работах [*Urusov V.S.,* 2001; *Урусов В.С., Кантор И.Ю.,* 2002] и приведены в табл. 2.3. Значение q_{min} пропорционально удвоенному произведению концентраций чистых компонентов 2x(1-x), так как M1-M2 пара эквивалентна M2-M1 паре. Для расчета q_{max} , отвечающему максимально упорядоченному твердому раствору, требуется сконструировать сверхструктуры, что возможно в этом конкретном случае при x = 0.25 (0.75) и 0.5 (рис. 2.8).

При составе М1_{0.5}М2_{0.5}О (1:1) упорядоченные структуры образуются при чередовании слоев атомов М1 и М2 в направлении одной из кристаллографических осей. Тогда М-подрешетка образует тетрагональную структуру типа CuAu (рис. 2.8, *a*), и в этом случае параметры q_{\min} и q_{\max} можно определить следующим образом: $q_{\min} = 2 \times 0.5 \times 0.5 = 0.5$, $q_{\max} = 8/12 = 0.6667$ (в окружении каждого катиона в

Таблица 2.3. Позиционная симметрия и число конфигураций с различным расположением атомов в вершинах кубоктаэдра согласно [Urusov V.S., 2001; Урусов В.С., Кантор И.Ю., 2002]

Voudurypouur	Точечная симметрия и поря-	Кратность	Суммарная крат-
Конфигурация	док группы	m _i	ность Σm_i
$A_1B_{11}(A_{11}B_1)$	<i>mm</i> 2 (4)	12	12
	<i>mmm</i> (8)	8	
	<i>mm</i> 2 (4)	12	66
$A_2 D_{10} (A_{10} D_2)$	m (2)	24	
	2 (2)	24	
	3 <i>m</i> (6)	8	
	32 (6)	8	220
	<i>mm</i> 2 (4)	12	
$A_3B_9(A_9B_3)$	<i>m</i> ; <i>m</i> ; <i>m</i> (2)	3×24	
	2 (2)	24	
	1;1 (1)	2×48	[
	(4/ <i>m</i>) <i>mm</i> (16)	3	
	4 <i>mm</i> (8)	6	
	$\overline{4}2m(8)$	6	
	<i>mm</i> 2 (4)	12	495
$A_4 D_8 (A_8 D_4)$	2/m(4)	12	
	<i>m</i> ; <i>m</i> ; <i>m</i> ; <i>m</i> (2)	4×24	
	2 (2)	24	
	1;1;1;1;1;1;1 (1)	7×48	
	<i>mm2; mm2</i> (4)	2×12	
	<i>m;m;m;m;m;m;m;m</i> (2)	8×24	
$A_5B_7(A_7B_5)$	2; 2 (2)		792
	1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1(1)	2×24	
		11×48	
	3 <i>m</i> ; $\overline{3}m(12)$	2×4	
	222 (4)	12	
	2/m (4)	12	
4 -	<i>mm2;mm2;mm2;mm2;mm2</i> (4)	5×12	924
A_6B_6	3 (3)	16	
	2; 2 (2)	2×24	
	<i>m</i> ; <i>m</i> ; <i>m</i> ; <i>m</i> (2)	4×24	
	1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1(1)	14×48	



Рис. 2.8. Упорядоченное распределение катионов в ячейке типа NaCl для двух составов: а) M1_{0.5}M2_{0.5}O, б) M1_{0.75}M2_{0.25}O.

структуре типа CuAu восемь из двенадцати катионов являются атомами другого сорта).

При составах $M1_{0.25}M2_{0.75}O$ (и наоборот) упорядоченная структура образуется при размещении атомов M1 в вершинах, а атомов M2 – в центрах граней ГЦК-ячеек и наоборот, соответственно для обоих составов (рис. 2.8, δ). Этот тип структруного упорядочения наблюдается в большом числе сплавов состава A₃B. Тогда $q_{min} = 2 \times 0.25 \times 0.75 =$ 0.375, а $\overline{q}_{max} = 0.50$ (среднее значение, так как три четверти катионов имеют 8 катионов своего и 4 другого сорта в своем координационном окружении, и одна четверть – 12 катионов другого сорта). Таким образом, для этих конкретных случаев существует возможность рассчитать степень порядка σ в заданных составах твердого раствора и построить графики зависимости свойств смешения (например, энтальпия смешения ΔH_{cm}) от степени ближнего порядка σ . Проведя линейную экстраполяцию на величину $\sigma = 0$ (рис. 2.9), можно оценить значение некоторого свойства смешения для неупорядоченного твердого раствора.

К достоинствам данной методики следует отнести:

a) отсутствие «неудачных конфигураций» твердого раствора – все конфигурации могут быть использованы для графического построения, как это сделано на рис. 2.9;

б) относительно небольшое (10–15) количество случайных конфигураций определенного состава, требуемых для построения такого графика.

К сожалению, такой подход не лишен и ряда недостатков. Вопервых, очевидно, что для расчетов степени ближнего порядка о по уравнению (1.73) для получения величины $q_{\rm max}$ необходимо четко определить, как выглядит максимально упорядоченная сверхструкту-



Рис. 2.9. Зависимость энтальпии смешения ΔH_{cM} в системе периклаз MgO – известь CaO от степени ближнего порядка σ для состава Ca_{0.5}Mg_{0.5}O [*Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н.*, 2002].

ра для всех составов, что достаточно затруднительно, а для произвольных соотношений M1:M2 чаще всего просто невозможно. Вовторых, не всегда удается получить конфигурации с малым значением σ , что сильно понижает достоверность процедуры экстраполяции к $\sigma = 0$.

Кроме того, для сверхъячейки конечных размеров величина q_{\min} не точно равна удвоенному произведению концентраций чистых компонентов (что справедливо для полностью статистического распределения в бесконечном кристалле), но и, как оказалось, может быть даже меньше этой величины. Таким образом, величину о просто невозможно определить строго для некоторых структур и для произвольных соотношений M1:M2.

В работе [*Урусов В.С. и др.*, 2006] нами был предложен несколько другой подход, в котором в качестве критерия порядка-беспорядка выступает не величина σ , а величина q, определяемая в соответствии с формулой (1.73) и усредненная по всем катионам сверхъячейки. Это сняло необходимость определения упорядоченной сверхструктуры для каждого заданного соотношения M1:M2 и позволило в расчетах термодинамических свойств обойтись одной «удачной» конфигурацией. Однако, как было показано нами позднее [Epe-*мин Н.Н., Деянов Р.З, Урусов В.С.,* 2008], величина q, к сожалению, не может служить критерием близости конфигурации к разупорядоченному состоянию.

В этой работе предложен более совершенный алгоритм, лишенный недостатков вышеописанных подходов. В качестве критерия степени неупорядоченности конфигурации использовалась величина квадратов отклонений числа разнородных пар атомов во второй координационной сфере для случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (критерий согласия Пирсона χ^2). Множество случайных конфигураций анализировалось по величине отклонения от идеальной статистической гистограммы частоты встречаемости разнородных вторых соседей для каждого состава (рис. 2.10). Идеальную неупорядоченную конфигурацию находили методами комбинаторики с поправкой на относительную концентрацию каждого компонента. Результирующая гистограмма распределения (серые столбцы на рис. 2.10) получается как суперпозиция двух и более вкладов от атомов различных сортов, изоморфно замещающих друг друга в одной атомной позиции.



Рис. 2.10. Статистические (черные столбцы) и полученные по программе BINAR [*Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С.,* 2008] (серые столбцы) гистограммы распределения разнородных пар M^1 - M^2 в сверхъячейке 4×4×8 состава 1:2 системы TiO₂-SnO₂.

К достоинствам предложенного способа можно отнести:

а) наличие однозначной количественной оценки качества конфигурации;

б) возможность в рамках конечной ячейки максимально приблизиться к статистически неупорядоченному распределению в бесконечном кристалле;

в) возможность в дальнейших расчетах термодинамических свойств обойтись одной «оптимальной» конфигурацией, что немаловажно для минимизации расчетного времени;

г) удобство выдачи для последующего использования в программе GULP (либо подобной ей).

В качестве примера рассмотрим расчет теоретических вероятностей различных конфигураций вторых соседей при составе $A_{3/8}B_{5/8}X$ для структурного типа NaCl (12 соседей во второй координационной сфере). Для такой системы число интервалов разбиения гистограммы будет 13 (нет разнородных вторых соседей, один сосед другого сорта, два, три и т.д.). Число M уникальных вариантов размещения i разнородных атомов по k позициям, соответствующих второй координационной сфере катиона, согласно известным формулам математической комбинаторики равно

$$M = \frac{k!}{i! \cdot (k-i)!} \,. \tag{2.5}.$$

Тогда для твердого раствора состава А_xB_{1-x} получим:

$$P(i,x) = x^{k-i} \cdot (1-x)^{i} \cdot M .$$
 (2.6)

Итоговый расчет теоретических вероятностей для заданного в примере соотношения катионов 3:5 (x = 3/8) приведен в табл. 2.4.

Разберем подробно один расчет. Вероятность $P(_{3,3/8})$ встретить трех разнородных соседей во второй координационной сфере атома А рассчитывается следующим образом. Число уникальных вариантов размещения трех атомов сорта В по двенадцати позициям в соответствии с формулой (2.5) $M = \frac{12!}{3! \cdot (12-3)!} = 220$. Подставив это число в

формулу (2.6) и, учитывая, что x = 3/8, получим искомую вероятность $P(_{3,3/8}) = 0.002954$. Однако это число отражает вероятность существования в статистически разупорядоченном кристалле трех разнородных пар во второй координационной сфере атомов А. Для второго координационного окружения атомов В вероятность появления

Вероятность разно- родных пар А-В	ероятность разно- родных пар в сверхъячейке А-В 4×4×4		Всего в сверхъ- ячейке 256 (А+В)
P(0)	0.000003	0.002220	0.002223
P(1)	0.000058	0.015987	0.016045
P(2)	0.000532	0.052758	0.053289
P(3)	0.002954	0.105516	0.108469
P(4)	0.011077	0.142446	0.153523
P(5)	P(5) 0.029538		0.166286
P(6) 0.057434		0.095724	0.153158
P(7)	P(7) 0.082049		0.131278
P(8)	0.085468	0.018461	0.103929
P(9)	0.063309	0.004923	0.068232
P(10)	P(10) 0.031655		0.032541
P(11)	0.009592	0.000097	0.009689
P(12)	0.001332	0.000005	0.001337
Сумма:	0.375	0.625	1.0

Таблица 2.4. Расчет теоретических вероятностей встречаемости пар типа А-В в разупорядоченном кристалле состава A_{3/8}B_{5/8}X

атомов А будет иной (0.105516), так как 1-x = 5/8 = 0.625 для заданного состава. Итого по всему кристаллу сумма вероятностей $P(_{3,3/8}) + P(_{3,5/8})$ будет равна 0.108469.

Отметим, что такой подход применим не только для бинарной системы; единственное требование – сумма всех вероятностей в системе должна быть равна 100 % (или 1). Так, на рис. 2.11 (цветная вклейка) приведены рассчитанные теоретические гистограммы встречаемости разнородных контактов А-В, А-С, В-С в тройной системе (A,B,C)₂X₃ для катионных соотношений 1:1:1, 1:1:4 и 1:2:3. Если для бинарной системы 1:1 гистограмма была бы симметрична, то для тройной системы 1:1:1 (структурный тип корунда, 14 интервалов разбиения) наибольшая вероятность встретить во второй координации девять, а не шесть разнородных контактов. Для состава 1:2:3 максимальная вероятность соответствует восьми разнородным контактам, а для состава 1:1:4 максимумов два – больший максимум соответствует четырем разнородным парам, а меньший – одиннадцати (рис. 2.11).

2.2.3. Критерии выбора второй координационной сферы

Определение числа k + 1 интервалов разбиения гистограммы (задание рационального радиуса второй координационной сферы для позиции замещения) иногда становится достаточно сложным и неоднозначным. Если для ряда простых структур, построенных по законам плотнейших шаровых упаковок, никаких вопросов нет и быть не может, например, в структурном типе NaCl число вторых соседей равно в точности 12, координационный многогранник – правильный кубооктаэдр (рис 2.12, *a*), то для менее симметричных структур могут возникнуть неоднозначности. Поэтому при выборе второго координационного числа предлагается руководствоваться следующими правилами:

 а) вторые соседи должны окружать центральный атом как можно более равномерно со всех сторон (образовывать координационный полиэдр таким образом, чтобы центральный атом находился внутри него и вблизи от его «центра тяжести» с минимальной несферичностью);

б) число вторых соседей должно находиться, как правило, в интервале 10–14 (12 – для ГЦК и ГПУ и 14 – для ОЦК-упаковок).

Как было неоднократно показано [Асланов Л.А., 1989; Blatov V.A., Serezhkin V.N., 1997; Борисов С.В. и др., 2002], для большинства структурных типов второе КЧ чаще всего близко к 14, а не к 12 (как для ГЦК и ГПУ упаковок). Кроме того, координационный полиэдр обычно представляет собой сложную фигуру. Например, для структурного типа рутила TiO₂ число ближайших вторых соседей катиона равно 2 (соседи вдоль оси с), т.е., чтобы построить замкнутый полиэдр вокруг центрального атома, необходимо учитывать и 8 следующих вторых соседей (находящихся в вершинах элементарной ячейки, в том случае, если центральный атом находится в ее центре). Следовательно, общее число вторых соседей катиона равно 10(2+8) (рис. 2.12, б), а число интервалов гистограммы распределения разнородных пар M¹-M² в этом структурном типе равно 11 (см. рис. 2.10) (включая число разнородных парных контактов, равное 0). Отметим, что для применения критерия Пирсона число интервалов разбиения $n \ge 10$ является рекомендованным для получения достаточной достоверности результатов статистического анализа.

В структурном типе корунда Al_2O_3 топология катионного окружения еще более сложная. Катион (0) в корундовом мотиве (рис. 2.12, e), окружен во второй координационной сфере тремя катионами (1, 2, 3) в своем слое. В слое выше по оси c ближний по вертикали сосед отсутствует, число ближайших соседей равно шести (катионы 4–9). В



Рис. 2.12. Вторые координационные сферы катиона в структурном типе: *а*) галита (12 атомов – кубоктаэдр), *б*) рутила (10 атомов), *в*) корунда – (13 атомов).

слое ниже количество соседей будет равно четырем (ближайший сосед (10) и три катиона в октаэдрах, граничащие с ним (11–13)). При этом разброс расстояний Al-Al в корунде Al_2O_3 составляет от 2.65 до 3.50 Å. Таким образом, число вторых соседей в этом структурном типе равно тринадцати (1+3+3+6). Использовать меньшее число вторых соседей неверно и нелогично, так как, во-первых, при построении полиэдра с учетом только ближайших соседей (КЧ = 4; соседи 1, 2, 3, 10) центральный атом (0) просто не попадет внутрь такого тетраэдра; а при замыкании пространства полиэдра соседями 4–9 оказывается, что эти атомы «верхнего кольца» находятся дальше от центрального катиона, чем атомы 11–13, следовательно, их также необходимо принимать во внимание. Соответственно число интервалов разбиения k + 1 для этого структурного типа будет равно 14 (13+1).

2.2.4. Общая методология расчета свойств смешения

Для расчетов свойств смешения твердых растворов предлагается выбирать сверхъячейку, содержащую не менее 100 позиций для изоморфных замещений (см. рис. 2.7). Проведенные нами пробные расчеты показывают, что при меньшем числе позиций результат расчета свойств смешения будет сильно зависеть от расчетной конфигурации. Учитывая тот факт, что в общем случае зависимость $\Delta G_{\rm cm}$ от состава бинарной смеси может иметь 2 точки минимума. для корректной последующей аппроксимации этой зависимости необходимо рассчитывать не менее пяти (а лучше семи) промежуточных составов. Так, при расчете бинарных изоморфных систем структурного типа корунда (см. §5.4) расчеты свойств смешения проводились для различных составов (M1,M21-x)2O3 с катионным соотношением M1:M2 = 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1, а использование более быстродействующей техники позволило впоследствии для изоморфных систем на основе хризоберилла BeAl₂O₄-BeCr₂O₄-BeFe₂O₄ (см. §5.5) проводить расчеты свойств смешения для 17 промежуточных составов с катионными соотношениями М1:М2 = 1:63, 1:31, 1:15, 3:13, 1:3, 5:11, 3:5, 1:1. Для каждого катионного соотношения необходимо рассчитать оптимальную неупорядоченную атомную конфигурацию, наилучшим образом описывающую свойства смешения твердого раствора в статистически неупорядоченном бесконечном кристалле. Отметим, что расчет свойств чистых компонентов твердого раствора необходимо проводить в аналогичной сверхъячейке, в которой нетрансляционная симметрия отсутствует. В этом случае возможно построить зависимость энтальпии смешения ΔH_{cm} от состава по формуле (1.59), а конфигурационной энтропии смешения ΔS_{cm} – по формулам (1.60) и (1.61) с учетом поправок на упорядочение атомов, если это необходимо. Колебательный вклад эптропии смешения S_в оценивается как разность между значением энтропии твердого раствора и энтропиями чистых компонентов твердого раствора. Значения компенсационной температуры τ могут быть оценены по формуле (1.65).

Критические условия смесимости (температура $T_{\rm kp}$ и состав $x_{\rm kp}$ критической точки), как отмечалось в главе 1, выражаются равенством нулю второй и третьей производных свободной энергии по составу. Для отыскания пределов взаимной смесимости можно исполь-

зовать аналитический или графический метод (см. рис. 1.18). Аналитический метод предполагает исследование на минимум функции зависимости энергии Гиббса от состава, построенные для различных температур в искомом температурном интервале [Kaufman L., Bernstein H., 1970], но, учитывая небольшое число точек, по которым строятся эти зависимости, преимущества аналитического метода поиска минимума можно подвергнуть сомнению.

2.2.5. Пакет программ ODSS для выбора и анализа оптимальной атомной конфигурации в рамках заданной сверхъячейки

Для практической реализации предложенного авторами метода моделирования твердых растворов замещения авторами совместно с P.3. Деяновым был написан пакет компьютерных программ ODSS (*Ordered-Disordered Solid Solutions*). На настоящий момент пакет состоит из четырех программ (BINAR, RELAX, GISTOGRAMMA и VOLUME), доступных на официальном сайте кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ по интернет-адресу http://cryst.geol.msu.ru/odss/. Последняя модификация программного продукта выполнена при участии сотрудника Института геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины А.Е. Гречановского.

Программа BINAR генерирует неупорядоченные сверхъячейки для последующих расчетов твердых растворов замещения. Изначально программа была ориентирована на бинарную систему, однако последняя версия программы позволяет смешивать в одной позиции до четырех сортов атомов. Программа Gistogramma позволяет анализировать полученную после структурной оптимизации конечную геометрию сверхъячейки и проводить, таким образом, анализ локальной структуры твердого раствора. Для оценки податливости атомов и анализа их абсолютных смещений из идеальных позиций в кристаллической структуре служит программа RELAX. Программа VOLUME служит для геометрического анализа координационных полиздров.

Пакет программ ODSS был протестирован авторами при компьютерном моделировании ряда изоморфных систем [Урусов В.С. и др., 2007; Еремин Н.Н., Деянов Р.З, Урусов В.С., 2008; Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н., 2008; Еремин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С., 2008; Громалова Н.А. и др., 2010; Громалова Н.А., Еремин Н.Н, Урусов В.С., 2011; Горяева А.М., Еремин Н.Н., Урусов В.С., 2010; Колупаева С.В., Еремин Н.Н., Горяева А.М., 2011].

Программа Binar, написанная на алгоритмическом языке FOR-TRAN, предполагает последующие расчеты энергетического минимума найденной оптимальной атомной конфигурации, например, по программному комплексу GULP. В программе реализован алгоритм поиска репрезентативной сверхъячейки конечного размера для имитации бесконечного неупорядоченного твердого раствора по методике, описанной в параграфе 2.2 настоящей главы. В качестве критерия степени неупорядоченности конфигурации используется величина γ^2 гистограммы распределения разносортных пар атомов. Результирующая гистограмма получается как суперпозиция от двух до четырех вкладов от различных атомных центров. Поиск наилучшей конфигурации осуществляется с помощью генерации случайных распределений, при этом наиболее разупорядоченная конфигурация (с наименьшим значением χ^2) записывается во входной файл программы GULP. Отметим, что координаты атомов, их окружение, конечные значения межатомных расстояний и параметров сверхъячейки также запоминаются, что позволяет проводить последующий статистический анализ локальной структуры найденной оптимальной атомной конфигурации с минимальным значением γ^2 .

На первый взгляд кажется заманчивым найти абсолютно лучшую конфигурацию в рамках заданной сверхъячейки с наименьшим значением χ^2 для каждого состава. Однако, во-первых, в рамках конечной ячейки не существует абсолютно неупорядоченной конфигурации с $\gamma^2 = 0$ из-за дробных значений теоретических вероятностей. Вовторых, простым перебором решить задачу нахождения наилучшей конфигурации для сверхъячеек с сотнями атомов на настоящий момент невозможно, несмотря даже на то что число топологически различных конфигураций существенно меньше общего числа вариантов, рассчитанных методами математической комбинаторики, что связано с собственной симметрией сверхъячейки. На рис. 2.13 (цветная вклейка) видно, что вариант размещения четырех черных атомов в примитивной кубической ячейке с утроенными параметрами с номерами 2-17-22-27 получается из варианта с номерами черных атомов 5-7-10-26 вращением вокруг оси третьего порядка. В связи с этим оба различных (с математической точки зрения) варианта абсолютно равнозначны по взаимному расположению светлых и черных атомов и обеспечивают одинаковую топологию связей разного типа. Максимально симметричный случай $m\overline{3}m$ кубической сверхъячейки позволяет уменьшить число топологически неэквивалентных вариантов размещения атомов в 48 раз по сравнению с общим числом перестановок. Однако при оценке времени перебора всех вариантов этот понижающий коэффициент оказывается явно недостаточным. Так, общее число вариантов размещения 32 атомов одного сорта по ячейке из 64 атомов двух сортов согласно формуле (2.3) равно $\frac{64!}{20!(64-20!)}$

= 1.83262×10¹⁸, а число топологически разных вариантов в кубической ячейке такого размера будет равно 3.81797×10¹⁶. С учетом быстродействия современного компьютера можно приблизительно оценить, что время перебора всех топологически уникальных вариантов составляет более тысячи лет даже для такой маленькой сверхъячейки.

Однако проведенные авторами пробные расчеты по программе Вinar показали, что уже за первые минуты счета на современном компьютере удается снизить χ^2 до 2 %. При времени счета в несколько часов величину χ^2 часто удается снизить до 1 % и ниже. Отметим, что различия в энергии конфигураций больших сверхъячеек с $\chi^2 =$ 2 % и $\chi^2 = 1$ % настолько незначительны (рис. 2.14), что можно рекомендовать величину $\chi^2 = 2$ % как границу высококачественной имитации полностью неупорядоченной бесконечной конфигурации. Таким образом, необходимость считать годами отпадает.



Рис. 2.14. Зависимость энтальпии смешения ΔH_{cm} в системе периклаз MgO – известь CaO от величины χ^2 атомной конфигурации.

Обратим также внимание, что значения \overline{q} для конфигураций с низкими значениями χ^2 практически в точности равны удвоенному произведению концентраций, как в бесконечном статистически разупорядоченном кристалле (табл. 2.5–2.7).

Таблица 2.5. Пример поиска неупорядоченной конфигурации по программе BINAR для катионного соотношения 1:2 в системе TiO_2 -SnO₂ (10 соседей во второй координационной сфере; $4 \times 4 \times 8$ ячейка с заменой 64 из 256 атомов). Расчет проводился на компьютере P4-3000 в операционной системе Windows XP. Ограничение по времени счета 10 мин

№ итерации	χ^2	q	Время счета, с
1	20.816	0.377	0.41
2	18.414	0.373	0.44
3	11.306	0.378	0.49
9	9.169	0.377	0.52
47	5.778	0.378	0.56
352	5.240	0.373	0.65
1308	5.207	0.370	0.86
1401	5.064	0.370	0.92
2462	4.671	0.378	1.16
2993	4.648	0.372	1.30
4222	4.250	0.380	1.56
4759	3.150	0.380	1.69
55343	2.987	0.373	11.66
121878	2.935	0.378	24.55
149743	2.878	0.378	29.89
339685	2.661	0.380	65.31
809076	2.342	0.375	154.33
863270	2.232	0.381	164.41
1103966	1.386	0.375	208.94

Для запуска программы необходимо создать 2 файла: файл с названием input и файл, содержащий структурную информацию. В них задаются размерности сверхъячейки, число сортов изоморфно замещающих друг друга атомов, количество атомов каждого сорта, критерии выбора второй координационной сферы, служебная информация

Таблица 2.6. Пример поиска неупорядоченной конфигурации по программе BINAR для катионного соотношения 1:5 в системе Al_2O_3 - Cr_2O_3 (13 соседей во второй координационной сфере; 4×4×1 ячейка с заменой 32 из 192 атомов). Компьютер Р4-3000, операционная система Windows XP, ограничение по времени 1 час

Nº	χ^2	q	№ итерации	Время счета, с
1	15.978	0.269	1	0.41
2	9.677	0.279	2	0.42
3	8.283	0.274	8	0.46
4	5.862	0.28	51	0.49
5	5.287	0.279	94	0.52
6	5.215	0.282	1052	0.70
7	4.607	0.279	2585	0.98
8	4.514	0.284	8067	2.35
9	3.657	0.276	24179	5.41
10	3.651	0.276	28146	6.17
11	3.151	0.276	28366	6.25
12	3.121	0.277	108935	20.09
13	3.018	0.277	269504	46.11
14	2.826	0.279	763920	125.67
15	2.722	0.276	1315735	214.36
16	2.504	0.277	1694145	275.90
17	2.425	0.28	6416244	1038.77
18	2.419	0.277	10068926	1627.47
19	2.232	0.279	15771529	2555.15

(время счета, алгоритм генератора случайных чисел, граница χ^2 , с которой начинается «запоминание» конфигураций и т.д.). В результате работы программы создаются 2 файла: файл output, содержащий выходную информацию задачи, и файл data_for_gulp с координатами атомов выбранных конфигураций для последующей энергетической оптимизации. Примеры расчета по программе Binar, в которых осуществляется поиск наиболее неупорядоченной конфигурации в системах рутил-касситерит, корунд-эсколаит и периклаз-известь с различными катионными соотношениями приведены в таблицах 2.5–2.7.

Таблица 2.7. Пример поиска неупорядоченной конфигурации по программе BINAR для катионного соотношения 1:1 в системе CaO-MgO (12 соседей во второй координационной сфере; 4×4×4 ячейка с заменой 128 из 256 атомов). Компьютер Р4-3000, операционная система Windows XP, ограничение по времени 20 мин

	χ^2	q	№ итерации	Время счета, с	
1	18.525	0.49	1	0.44	
2	11.429	0.507	3	0.47	
3	10.21	0.512	6	0.50	
4	7.223	0.495	8	0.52	
5	6.304	0.508	37	0.55	
6	6.286	0.507	111	0.59	
7	6.075	0.491	167	0.64	
8	5.957	0.496	365	0.72	
9	5.887	0.5	582	0.80	
10	5.054	0.51	810	0.88	
11	4.802	0.491	827	0.91	
12	4.74	0.499	888	0.95	
13	3.719	0.504	1091	1.03	
14	1.816	0.499	8640	3.05	
15	1.645	0.497	562037	149.28	
16	1.572	0.497	625343	165.94	

Как видно из таблиц, конфигурация с $\chi^2 < 2$ была найдена в первом случае менее чем за 4 мин. Во втором случае удалось достичь величины $\chi^2 = 2.232$ % за 40 мин., хотя конфигурация с $\chi^2 = 3$ % была найдена уже менее чем через 1 мин. В третьем примере конфигурация с $\chi^2 = 1.572$ зафиксирована уже на третьей минуте счета.

Конечная гистограмма распределений разнородных контактов для конфигурации с минимальным значением χ^2 в сравнении с теоретической гистограммой распределений в разупорядоченном кристалле бесконечного размера приведена на рис. 2.10 для первого примера. Текст программы, более подробное ее описание, инструкция по эксплуатации даны на интернет-ресурсе программы. Примеры файлов информации и примеры расчетов приведены в приложении 1.

2.2.5.2. Анионная координация. Возможности задания различных зарядов атомов

В последней версии программы BINAR предусмотрена возможность проводить анализ первого анионного окружения для найденной оптимальной конфигурации. Это дает возможность в случае неравных зарядов изоморфно замещающих друг друга катионов рассчитать заряд каждого конкретного аниона в сверхъячейке. Для этого во входном файле задачи задается радиус первой координационной сферы аниона, заряд которого рассчитывается как сумма эффективных валентных усилий v катионов, попавших в нее (v = Z/KY, где Z - эффективный заряд катиона).

В качестве примера рассмотрим бинарную систему корунд Al₂O₃– гематит Fe₂O₃. В такой системе в первой координационной сфере атомов кислорода существует пять различных вариантов катионного окружения (рис. 2.15): 4Fe, 3Fe+1Al., 2Fe+2Al., 1Fe+3Al., 4Al., каждый из которых будет приводить к своему значению Z(O). Эффективный заряд кислорода в катионном окружении, представленном на рис. 2.15, определяется следующим образом: Z(O) = -(3 Z(Fe)/6 + 1 Z(Al)/6), что отвечает условию локального баланса эффективных зарядов и обеспечивает электронейтральность не только элементарной ячейки в целом, но и первой координационной сферы аниона. Таким образом, в рассматриваемом случае будет существовать пять различных типов атомов кислорода, при этом каждый тип будет иметь свое значение эффективного заряда, лежащее в интервале от -2/3 Z(Fe) до -2/3 Z(Al). В случае равенства зарядов катионов все пять значений Z(O) вырождаются в одно.



Рис. 2.15. Один из пяти вариантов катионного окружения (три атома Fe и один атом Al) первой координационной сферы кислорода в системе корунд–гематит.

Программа RELAX, написанная на алгоритмическом языке FOR-TRAN, проводит оценку атомных смещений внутри сверхъячейки конечных размеров. Отметим, что оценка таких смещений, происходящих в процессе поиска энергетического минимума кристаллической структуры, является достаточно сложной и неопределенной задачей. Это связано с тем, что при таком расчете в общем случае меняются не только атомные координаты, но и сами параметры элементарной сверхъячейки, и формально выбранная точка начала координат не дает практически никакой информации о величине смещений атомов из их стартовых позиций. Очевидно, что при искажениях ячейки в целом точки с большими координатами в долях ячейки будут менять свои координаты сильнее, чем точки, приближенные к началу координат. В связи с этим авторами предложена величина «сдвигаемость атома» **ω**, которая позволяет объективно выявить наиболее смещаемые позиции.

Сдвигаемость *i*-атома ω_i определяется как усредненная по всем парам *i-j* среднеквадратичная разность их начального и конечного расстояний:

$$\omega_{i} = \sum_{j=i+1,n} (R_{ij} - R_{ij}^{'})^{2} / n.$$
(2.7)

Здесь n – число частиц в ячейке (либо в сфере заданного радиуса, меньшего по величине, чем расстояние от центра сверхъячейки до ее границы), внутри которой анализируются атомные смещения, R_{ij} и R'_{ij} начальное и конечное расстояния от атома *i* до атома *j* соответственно. Требование, чтобы сфера, помещенная в центр сверхъячейки, не выходила за ее границы, вводится для того, чтобы некоторые расстояния не считались дважды и не искажали величину ω_i (рис. 2.16).

В качестве исходных данных для расчета выступают исходный и конечный атомные массивы (координаты атомов и параметры ячейки в пространственной группе *P*1). Каждый атом помещается в геометрический центр сверхъячейки и совмещается со своим исходным образом (рис. 2.17, *a* – цветная вклейка). После этого для каждой пары атомов рассчитывается разность начального и конечного расстояния, что позволяет выявить атомы с максимальными собственными отклонениями расстояний относительно всех остальных (например, на рисунке 2.17, *б* наиболее сдвигаемым будет атом № 18).

Отметим, что значения ω зависят от радиуса выбранной для расчета сферы, но качественно наиболее сдвигаемые позиции удается рас-



Рис. 2.16. Выбор сферы для расчета по программе Relax. В случае радиуса сферы $r < T_x/2$ (T_x – минимальный трансляционный вектор в случае прямоугольной системы координат) расстояние АО будет рассчитано один раз, в случае $r > T_x/2$ – два раза.

познать уже на второй координационной сфере. Так, на рис. 2.18 (цветная вклейка) приведены зависимости от радиуса расчетной сферы усредненных по сортам атомов значений сдвигаемостей в эквимолярной системе корунд Al_2O_3 —эсколаит Cr_2O_3 . Из рисунка видно, что сдвигаемость атомов кислорода примерно вдвое превышает сдвигаемость катионов, среди которых Cr систематически чуть более сдвигаем, чем Al, вне зависимости от радиуса расчетной сферы.

Помимо расчета сдвигаемостей атомов, в программе Relax можно, задав радиус первой координационной сферы, оценить податливость каждой катионной позиции C_S (site compliance). В данном случае (по аналогии с определением Долласа [Dollase W.A., 1980]) под податливостью подразумевается реальная доля увеличения (или уменьшения) конкретных длин связей в полиэдре относительно разности длин связей в чистых компонентах:

$$C_{S} = \frac{\overline{R_{\text{тв.p-p}}} - R}{R_{\text{аддит}} - R} \,. \tag{2.8}$$

Здесь $R_{\text{тв.р-р}}$ среднее значения межатомного расстояния для конкретного катиона со своим ближайшим окружением в твердом растворе, $R_{\text{аддит}}$ – аддитивное значение межатомного расстояния (в приближении виртуального кристалла), а R – среднее расстояние в чистом беспримесном кристалле (модель чередования связей) (см. главу 1). Релаксация катионной позиции λ в таком случае также может быть связана с податливостью формулой (1.72). Тогда схему, иллюстрирующую реальное изменение межатомных расстояний в твердом растворе относительно моделей чередования связей и вирутального кристалла (рис. 1.18), можно изобразить в виде рис. 2.19 (цветная вклейка). Как видно из рисунка, определение Долласа является частным случаем (при концентрации примесного компонента в твердом растворе x = 0) оценки степени релаксации λ для произвольно выбранного состава твердого раствора x ($0 \le x \le 1$). Так, если зависимость экспериментальных значений $R_{\rm BC}$ от состава линейна, то по

Долласу $\lambda_{\rm B} = \frac{R_{\rm BC}^{0(3\kappa c \pi)} - R_{\rm AC}^0}{R_{\rm BC}^0 - R_{\rm AC}^0}$ будет в точности равна величине λ в

произвольной точке состава *n*, равной $\frac{R_{\rm BC}^{n(3\kappa{\rm CR})} - R_{\rm BC}^{n(\lambda=0)}}{R_{\rm BC}^0 - R_{\rm BC}^{n(\lambda=0)}}$. Таким обра-

зом, по формуле (2.8) можно определять податливость позиции и степень ее релаксации для любого состава твердого раствора.

Так как с точки зрения классической кристаллохимии основным структурным элементом в неорганических кристаллах являются катионо-центрированные полиэдры, то в программе RELAX расчет податливости и релаксации для анионных позиций на настоящий момент не предусмотрен.

Отметим, что понятия «сдвигаемость атома» и «податливость позиции» описывают несколько различные типы искажений идеальной кристаллической структуры. Проиллюстрируем это на примере искажения октаэдра MO₆ (рис. 2.20).

Так, при смещении центрального катиона из геометрического центра октаэдра может возникнуть вариант, когда три связи катионанион удлинятся, а три – укоротятся практически на одну и туже величину ΔR . Такая картина может наблюдаться, например, в корундовых системах при смещении катиона Al(Cr, Fe и т.д.) вдоль оси с элементарной ячейки. В этом случае величина податливости позиции C_S будет либо равна нулю, либо крайне мала, что может быть ошибочно интерпретировано как отсутствие атомных смещений вообще. Напротив, значения ω в этом случае будут отличны от нуля, ω центрального катиона будет существенно превышать значения сдвигаемостей анионов, что позволит сделать вывод о том, что из стартовой позиции сдвигается именно катион.



Рис. 2.20. Иллюстрация различия понятий «податливости позиции» *C_S* и «сдвигаемости атомов» ω.

Для запуска программы необходимо создать файл с названием input, содержащий входную информацию задачи. В файле содержится структурная информация (параметры ячейки и координаты атомов), получаемая до и после энергетической оптимизации сверхъячейки. В результате работы программы создается файл output, содержащий следующую информацию: координаты атомов, попавших в заданную сферу для каждого атома, отсортированные значения ω для всех атомов, а также податливости C_S всех катионных позиций. Более подробное описание программы RELAX, инструкция по ее эксплуатации, примеры расчетов приведены на интернет-странице программы. Пример файла информации приведен в приложении 1.

2.2.5.4. Программа GISTOGRAMMA

Программа GISTOGRAMMA, написанная на алгоритмическом языке FORTRAN, позволяет провести анализ конечного атомного расположения внутри большой по размерам сверхъячейки и построить гистограммы межатомных расстояний с целью дальнейшего изучения локальной структуры твердого раствора и степени релаксации атомных позиций.

Для запуска программы необходимо создать файл с названием input, содержащий входную информацию задачи. В файле содержится структурная информация (параметры ячейки и координаты атомов), получаемая после минимизации энергии сверхъячейки. В результате работы программы создаются несколько файлов, содержащих (с учетом краевых связей между атомами соседних ячеек) выборку по координатам атомов различных сортов, информацию о расстояниях катион-анион (в пределах заданной первой координационной сферы), катион-катион и анион-анион (в пределах заданной второй координационной сферы). Полученные данные позволяют провести анализ локальной структуры модельного твердого раствора и могут быть использованы для интерпретации сложных экспериментальных спектров, несущих информацию о ближнем порядке. Конкретные результаты расчетов по программе приведены в главе 6. Более подробное описание программы GISTOGRAMMA, инструкция по ее эксплуатации, примеры расчетов приведены на интернет-странице программы. Пример файла информации приведен в приложении 1.

2.2.5.5. Программа VOLUME

В ряде случаев анализ объемов координационных полиэдров в твердом растворе является более информативным, чем гистограммы изменений межатомных расстояний. В связи с этим авторами было введено понятие объемной податливости позиции C_S^V . В отличие от определения податливости (2.8), объемную податливость полиэдра при анализе протяженного твердого раствора предлагается оценивать следующим образом:

$$C_{S}^{V'} = \frac{\overline{V_{\text{TB.p-p}}} - V}{V_{\text{аддит}} - V}.$$
 (2.9)

Здесь $V_{\text{тв. p-p}}$ – усредненное по всем катионам одного сорта в сверхъячейке значение объема координационного полиэдра, $V_{\text{аддит}}$ – аддитивное значение объема полиэдра в соответствии с правилом Ретгерса, а V – объем полиэдра в чистом беспримесном кристалле. Аналогично (1.72) объемная релаксация может быть выражена следующей формулой:

$$\lambda^{\nu} = 1 - C_{S}^{\nu} . \qquad (2.10)$$

Необходимость анализа объемной податливости совместно с обычно используемыми величинами можно проиллюстрировать на примере, приведенном на рис. 2.21. При деформации полиэдра с уменьшением его объема, например, сильного сжатия октаэдра вдоль одной из кристаллографических осей, расстояния катион-анион могут измениться даже в сторону увеличения. В этом случае значение податливости позиции по Долласу будет крайне неинформативным.



Рис. 2.21. Отличие податливости катионной позиции C_s и объемной податливости позиции C_s^{ν} .

Напротив, значение C_s^{ν} в этом случае будет значительным. С другой стороны, если такая деформация смятия будет протекать без изменения объема октаэдра и сопровождаться лишь изменением его формы, то уже величина C_s будет наиболее информативной.

Для оценки объемов тетраэдров и октаэдров на основании алгоритма Робинсона, Гиббса и Риббе [Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H., 1971a] Н.Н. Ереминым и А.М. Горяевой была написана программа, проводящая геометрический анализ полиэдров (включая расчет объемов), заданных своими координатами в произвольной косоугольной системе координат. Для тетраэдров и октаэдров дополнительно анализируются степени искажения полиэдра: квадратичное удлинение qe (англ. quadratic elongation) и угловая дисторсия av (англ. angle variance), определяемые согласно [Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H., 1971a] и [Thomas N.W., 1989] следующим образом:

$$qe = \sum_{i=1}^{n} \frac{(l_i - l_0)^2}{n}, \qquad (2.11)$$

$$av = \sum_{i=1}^{n} \frac{(\Theta_i - \Theta_0)^2}{n-1} .$$
 (2.12)

Здесь l_0 и Θ_0 – длина связи и валентный угол в правильном полиэдре, например, для октаэдра n = 6 и $\Theta_0 = 90^\circ$. Программа написана на алгоритмическом языке FORTRAN и функционирует в командном режиме. Для запуска программы необходимо создать файл с названием inp.dat, содержащий входную информацию задачи. В файле содержится структурная информация (координатная система и координаты атомов, относящихся к рассчитываемому полиэдру). Количество тетраэдров и октаэдров, рассчитываемых одновременно, не ограничено. Выполняемый файл доступен через интернет-ресурс http://cryst.geol.msu.ru/odss/.

ГЛАВА З

УТОЧНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ, СТРУКТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, РАСЧЕТ И ПРЕДСКАЗАНИЕ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

3.1. МОДЕЛИРОВАНИЕ В ИОННОМ ПРИБЛИЖЕНИИ. ТРАНСФЕРАБЕЛЬНОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛОВ, ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Ионная модель, в которой атомам присваиваются величины их формальных зарядов, давно и с успехом применяется в структурном атомистическом моделировании. В этой главе ее возможности и ограничения иллюстрируются двумя примерами – моделированием купратов щелочноземельных металлов, обладающих сверхпроводящими свойствами, и структурной оптимизацией известных минералов – кианита, андалузита и силлиманита, являющихся полиморфными модификациями Al,SiO₅.

3.1.1. Структурное моделирование купратов щелочноземельных металлов

Благодаря исследованиям высокотемпературной сверхпроводимости, открытой в 1986 г., для класса купратов в последние два десятилетия был накоплен значительный объем кристаллохимических данных (см., например, [Leonyuk L.I., et al., 1998]). Однако число работ по структурному моделированию этих соединений было достаточно ограниченно. Структурное моделирование высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) началось с исследований структуры La,CuO₄ в

1988 г. [Islam M.S. et al., 1988; Catlow C.R.A. et al., 1988]. Авторы этих работ использовали наборы парных потенциалов, полученные на соответствующих бинарных оксидах, и включили в них трехчастичное взаимодействие Cu-O-Cu. В работе [Allan N.L. et al., 1990] приведен краткий обзор некоторых предварительных результатов компьютерного моделирования La, CuO, и Nd, CuO,. В последующей работе [Allan N.L., Mackrodt W.C., 1993] проведено масштабное моделирование кристаллических структур и дефектных центров для ромбической и тетрагональной модификаций La₂CuO₄, а также серий других ку-пратов, таких как Nd₂CuO₄, Y₂Cu₂O₅, Y₂BaCuO₅, Y₂CuO₄, YBa₂Cu₃O₆, YBa₂Cu₃O₇, YBa₂Cu₄O₈, YBa₂Cu₃O_{6.5}, La₂CaCuO₆, La₂SrCu₂O₆ и ряда других. Короткодействующие потенциалы, использованные в этой работе, являлись в основном парными и неэмпирическими, основанными на разновидности *MEG*-модели электронного газа. Отметим, что из группы щелочноземельных купратов компьютерному моделированию подвергался лишь Sr₂CuO₄. Авторы работы [Allan N.L., Mackrodt W.C., 1993] исходя из анализа рассчитанных параметров решетки этого соединения, предположили, что валентное состояние Си в этом соединении близко к 3+ (соответствующий эффективный заряд атома О равен -1.75). Обратим внимание, что в работе [Allan N.L. et al., 1990] не приведены ни полученные координаты атомов, ни межатомные расстояния. Такой информационный пробел объясним тем обстоятельством, что CuO₄-группировки, как было обнаружено нами в процессе тестовых расчетов, практически не поддаются корректному описанию с помощью потенциалов центрального типа с использованием традиционных приемов структурного моделирования. В связи с этим в работах [Eremin N.N., Leonyuk L.I., Urusov V.S., 1999, 2001] мы предприняли попытку отыскать такую форму потенциалов межатомного взаимодействия, которая смогла бы корректно воспроизводить и предсказывать кристаллические структуры ряда купратов.

Разработка трансферабельного набора межатомных потенциалов

Для структурного моделирования купратов использовалась программа GULP версий 1.1–1.2 [Gale J.D., 1997]. По возможности, выбиралась максимально простая модель межатомных потенциалов. В связи с этим на начальном этапе моделирования, помимо кулоновского взаимодействия всех ионов, учитывалось отталкивание катион-кислород и кислород-кислород, описываемое потенциалами Букингема. Заряды ионов были назначены равными своим формальным значениям. В качестве исходных значений A_{ii} и ρ_{ii} были использованы значения этих параметров из библиотеки Льюиса и Кэтлоу [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985]. В качестве наблюдаемых значений для оптимизации параметров потенциалов использовалась экспериментальные значения параметров элементарных ячеек соединений и координат атомов.

Как было обнаружено, оптимизированные таким образом параметры потенциалов межатомного взаимодействия катион-анион не позволяют даже с удовлетворительной точностью воспроизвести структуру изучаемых купратов, особенно в области атома меди, что, очевидно, связано со спецификой электронного распределения и межатомного взаимодействия в группировке Cu-O₄. Замена потенциала Букингема для Cu-O взаимодействия на потенциалы Морзе или Леннард–Джонса также не привела к разумному описанию кристаллических структур. Однако, как было обнаружено в процессе тестовых расчетов, совместное использование потенциалов Букингема и Морзе несколько улучшает описание Cu-O взаимодействия, а введение в Cu-O потенциал Букингема небольшой составляющей потенциала Морзе с отрицательным значением параметра D позволяет коренным образом улучшить описание исследуемых структур. Отметим, что в данном случае потенциал Морзе является лишь небольшой уточняющей поправкой к Си-О потенциалу Букингема, и его параметры не могут сопоставляться с реальными физическими величинами, такими как энергия разрыва направленной связи (параметр D) и сумма атомных радиусов (параметр r_o), как это обычно принято.

Кроме того, для имитации стремления атомов Си окружить себя четырьмя атомами кислорода в квадратной координации был введен угловой трехчастичный потенциал О-Си-О в гармоническом приближении с оптимальным валентным углом Θ^0 в 90° и подгоночным параметром жесткости k_2 (табл. 1.1). Зависимость результирующего парного взаимодействия Си-О (с использованием оптимизированных параметров потенциала) от межатомного расстояния на интервале от 1.0 до 3.5 Å приведена на рис. 3.1. Из рисунка видно, что добавочный потенциал Морзе, являясь связывающим в области малых расстояний Сu-O, становится отталкивающим на расстоянии 2.290 Å, и достигает своего максимума, равного -D на расстоянии $r_0 = 3.273$ Å, показанном на рисунке стрелкой. Результирующее парное взаимодействие Сu-O имеет минимум на расстоянии 2.530 Å.

Как показано ниже, полученный потенциал Cu-O оказался хорошо переносимым от одной структуре к другой, несмотря на различия в мотивах сочленения Cu-O₄ группировок. Это позволило использовать его для моделирования существенно более сложных соединений, таких как (Sr_{1.19}Ca_{0.73})Cu₂O₄ и BaCuO₂. Параметры потенциалов для моделирования этих соединений приведены в приложении 2. Итоговые зна-



Рис. 3.1. Зависимость энергии результирующего парного взаимодействия Cu-O от межатомного расстояния в моделируемых купратах.

чения параметров потенциалов получены в результате оптимизации кристаллической структуры Ca_2CuO_3 (трехчастичный гармонический потенциал О-Сu-О, потенциал Морзе и Букингема Cu-O, потенциал Букингема Ca-O). Параметры потенциалов Букингема Sr-O и Ba-O были получены в результате оптимизации структур SrCuO₃ и BaCuO₂ соответственно. Потенциал отталкивания кислород-кислород в форме Букингема был назначен равным предлагаемому в библиотеке Льюиса и Кэтлоу взаимодействию О-О [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985]; в процессе оптимизации его значения не варьировались.

Отметим, что тестовое моделирование структур купратов с введением часто используемой оболочечной модели для атомов кислорода (например, [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985; Freeman C.M., Catlow C.R.A., 1990]) показало, что это не приводит к улучшению описания геометрических особенностей структур, и в этой связи мы отказались от ее дальнейшего использования для таких соединений. Заметим также, что оптимизированные значения предэкспоненциальных множителей A потенциала Букингема для Ca-O и Sr-O оказались несколько меньше, чем известные из литературы [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985; Freeman C.M., Catlow C.R.A., 1990]. В указанных работах Кэтлоу с соавторами эти величины уточнялись путем оптимизации параметров потенциалов для структур и свойств простых оксидов. Такое сопоставление говорит о том, что роль ионного отгалкивания для купратов несколько ниже, чем для оксидов, что связано, вероятно, с большей ролью ковалентной составляющей для связей Са-О и Sr-O в купратах.

Структурное моделирование соединений в рамках ионной модели

Межатомные потенциалы, приведенные в приложении 2, были апробированы на пяти соединениях: Ca_2CuO_3 , $CaCuO_2$, $SrCuO_2$, $(Sr_{1.19}Ca_{0.73})$ Cu_2O_4 и BaCuO₂. Первые три из них являются, согласно [*Leonyuk L.I. et al.*, 1999], крайними членами полисоматических рядов купратов щелочноземельных элементов и мотивы сочленений CuO₄ группировок в них существенно различаются (рис. 3.2). Две последние структуры представляют для моделирования еще большие сложности, так как, во-первых, в



Рис. 3.2. Мотивы медь-кислородной составляющей кристаллических структур (согласно [Leonyuk L.I. et al., 1998]): а) Ca_2CuO_3 , б) $CaCuO_2$, в) Sr-CuO₂ и Sr_{1.19}Ca_{0.73}Cu₂O₄, г) BaCuO₂.

них присутствуют позиции с неполной заселенностью атомов меди переменной валентности, а во-вторых, в них существуют Cu-O группировки более сложной, чем квадратной, координации. Поэтому попытки структурного моделирования этих соединений должны были указать границы применимости разработанного набора межатомных потенциалов.

Моделирование кристаллической структуры Са, СиО,

Кристаллическая структура Ca_2CuO_3 построена на основе двух CuO_4 квадратов, лежащих в одной плоскости и связанных между собой общей вершиной (рис. 3.2, *a*) [*Teske V.C.L., Muller-Buschbaum Hk.*, 1971]. Результаты моделирования Ca_2CuO_3 приведены в табл. 3.1. Как видно из таблицы, кристаллическая структура этого соединения воспроизвелась с большой точностью – максимальные отклонения параметров элементарной ячейки не превышают 0.2 %.

Моделирование кристаллической структуры СаСиО,

Для дальнейшей проверки эффективности того же набора потенциалов в применении к родственным Ca₂CuO₃ структурам было проведено моделирование CaCuO₂.

Структура этого соединения построена на основе медь-кислородного слоя, в котором выделяются Cu_4O_{12} группировки. Они состоят из четырех Cu- O_4 квадратов (рис. 3.26), лежащих в одной плоскости и связанных между собой общей вершиной [*Teske V.C.L., Muller-Buschbaum. Hk.*, 1969]. Результаты моделирования CaCuO₂ приведены в табл. 3.2. Как видно из таблицы, разработанный набор парных потенциалов воспроизвел и эту кристаллическую структуру с большой точностью, что указывает на его переносимость для моделирования подобных структур и достоверность предсказанных в результате компьютерного моделирования упругих и энергетических характеристик этих соединений.

Моделирование кристаллической структуры SrCuO,

Медь-кислородная структурная единица в SrCuO₂ представляет собой бесконечную цепочку из Cu₂O₆ димеров – двух квадратов, связанных между собой ребрами (рис. 3.2, в) [*Teske V.C.L., Muller-Buschbaum Hk.*, 1971]. Потенциал межатомного взаимодействия Sr-O был получен в результате структурного моделирования SrCuO₃. Потенциалы O-O и Cu-O получены для кальциевых купратов и не оптимизировались дополнительно в процессе моделирования. Результаты компьютерного моделирования соединения приведены в табл. 3.3.

Параметр	Эксперимент	Расчет		Разница	
<i>a</i> , Å	12.230	1	2.230	0.000 (0.00 %)	
b, Å	3.770	3	3.763	-0.007 (-0.19 %)	
<i>c</i> , Å	3.250	3	3.252	0.002 (0.07 %)	
$\alpha = \beta = \gamma$, градусы	90		90	0	
Объем элементарной	140.040	1	10 691	0.1(7(0.11.0/)	
ячейки, Å ³	149.848	149.001		-0.107 (-0.11 %)	
Cax	0.150	().161	0.011	
y	0		0	0	
Z	0.5		0.5	0	
Cu x	0		0	0	
у	0.5		0.5	0	
Z	0		0	0	
O1 <i>x</i>	0.345	().339	0.006	
у	0		0	0	
Z	0.5		0.5	0	
O2 x	0		0	0	
у	0		0	0	
Z	0	0		0	
	Межатомные расс	стояния,	Å		
Атомы	Эксперимент		Расчет		
Ca-O	1×2.385, 4×2.490, 2×2.451		1×2.186, 4×2.487, 2×2.551		
Cu-O	2×1.885, 2×1.896		2×1.882, 2×1.964		
0-0	4×2.673		4×2.720		
Предсказание свойств соединения					
Энергия решетки U, эВ			-109.878		
Упругие константы, 10 ¹¹ Дин/см ²		$C_{11} = 28.74, C_{33} = 21.16, C_{12} = 19.50,$			
		$C_{13} = 3.64, C_{44} = -0.34, C_{66} = 18.97$			

Таблица 3.1. Результаты структурного моделирования Ca₂CuO₃ в сравнении с экспериментом [*Teske V.C.L., Muller-Buschbaum Hk.*, 1971]

Как видно из таблицы, структурные особенности соединения воспроизвелись также очень хорошо, что говорит об устойчивом характере взаимодействия в Cu-O₄-квадрате вне зависимости от типа щелочноземельного катиона и, следовательно, о корректности процедуры переноса параметров потенциалов на другие родственные структуры.

Параметр	Эксперимент		Расчет		Разность
<i>a</i> , Å	3.870		3.897		0.027 (0.70 %)
b, Å	3.8	3.870 3.8		97	0.027 (0.70 %)
<i>c</i> , Å	3.2	221	3.2	211	-0.010 (-0.32 %)
α, градусы	9	0	9	0	0
β, градусы	9	0	9	0	0
ү, градусы	9	0	9	0	0
Объем элементарной ячейки, Å ³	48.	241	48.	761	0.520 (1.08 %)
Ca x		0	()	0
У	()	()	0
Z	(0 0)	0
Cu x	0	0.5		.5	0
У	0.5		0.5		0
z	0	0.5		.5	0
O x	(0)	0
У	0	0.5		.5	0
z	0	0.5		.5	0
Расчет м	ежатомн	ых рассто	яний, Å		
Атомы	Эксперимент		T	Расчет	
Ca-O	8×2.518			8×2.525	
Cu-O	4×1.935		4×1.94		4×1.949
0-0	4×2.737			4×2.756	
Предсказание свойств соединения					
Энергия решетки U, эВ		-72.837			
Упругие константы, 10 ¹¹ Дин/см ²		$C_{11} = 33.81, C_{33} = 23.53, C_{12} = 22.87,$ $C_{13} = -0.86, C_{44} = -0.86, C_{66} = 29.35$			

Таблица 3.2. Результаты структурного моделирования CaCuO₂ в сравнении с экспериментом [*Teske V.C.L., Muller-Buschbaum. Hk.*, 1969]

Моделирование кристаллической структуры (Sr_{1.19}Ca_{0.73})Cu₂O₄

Структура Sr_{1.19}Ca_{0.73}Cu₂O₄ аналогична структуре SrCuO₂ [Аракчеева А.В. и др., 1994]. Результаты моделирования представлены в табл. 3.4. Вопроизводимость экспериментальных данных в рассматриваемом случае оказалась несколько хуже, чем для чистого Sr-соединения. Скорее всего, это может быть связано с экспериментальной погреш-
Параметр		Экспериме	нт	Расчет	Разность	
a, Å		3.560		3.572	0.012 (0.33 %)	
b, Å		16.320		16.319	-0.001 (-0.01 %)	
<i>c</i> , Å		3.920		3.884	-0.036 (-0.93 %)	
$\alpha = \beta = \gamma$, градусы		90		90	0	
Объем элементарной ячейк	и, Å ³	227.749		226.361	-1.388 (-0.61 %)	
Sr x		0		0	0	
У		0.331	0.320		0.011	
Z		0.25		0.25	0	
Cu x		0		0	0	
у		0.061		0.062	0.001	
Z		0.25		0.25	0	
O1 <i>x</i>		0	0		0	
у		0.945		0.942	0.003	
Z		0.25		0.25	0	
O2 x		0			0	
y		0.178	8 0.181		0.003	
Z		0.25		0.25	0	
Pac	чет м	ежатомных ра	сстоян	ий, Å		
Атомы		Эксперимен	т		Расчет	
Sr-O	1×2.	497, 2×2.575, 4	4×2.652	1×2.259, 2	2×2.678, 4×2.638	
Cu-O	1×1.	893, 1×1.909, 2	2×1.962	1×1.945, 1	×1.960, 2×1.943	
0-0		2×2.658, 2×2.8	306	2×2.7	12, 2×2.796	
Пр	едска	зание свойств	соедин	ения		
Энергия решетк	и <i>U</i> , э	B		-144.	886	
Упругие константы,	10 ¹¹ Д	ин/см ²	$C_{11} = C_{12} = 3$ $C_{12} = 1$	$\begin{array}{c} -144.880\\ \hline \\ 1 = 12.01, C_{22} = 28.05 C_{33} = 29.37,\\ = 3.53, C_{13} = 0.54, C_{23} = 16.48, C_{44}\\ = 17.21, C_{23} = -0.19, C_{23} = -0.08 \end{array}$		

Таблица 3.3. Результаты структурного моделирования SrCuO₂ в сравнении с экспериментом [*Teske V.C.L., Muller-Buschbaum Hk.*, 1971]

ностью определения заселенности позиции катиона, что привело к необходимости в процессе структурного моделирования незначительно увеличить заряд иона Cu +2.08*e* (для соблюдения электронейтральности элементарной ячейки). Как видно из таблицы, наиболее чувствительным к этому увеличению оказался параметр *а* элементарной

,	-				•	1.19 0.75 2 4	
Параметр		Эксперимент [Ара А.В. и др., 19	акчее 94]	ева	Расчет	Разность	
<i>a</i> , Å		3.453			3.545	0.092 (2.67 %)	
<i>b</i> , Å		16.110			16.066	0.092 (2.67 %) -0.044 (-0.27 %) 0.013 (0.35 %) 0 5.915 (2.75 %) 0 0 0.012 0 0 0.001 0 0 0.002 0 0 0.002 0 0 0 0.003 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	
<i>c</i> , Å		3.868			3.881	0.013 (0.35 %)	
$\alpha = \beta = \gamma$, граду	сы	90			90	0	
Объем элементар ячейки, Å ³	ной	215.168			221.083	5.915 (2.75 %)	
(Ca,Sr) x		0	0		0	0	
У		0.330			0.318	0.012	
Z		0.25 0.25				0	
Cu x		0			0	0	
У		0.062			0.063	0.001	
z		0.25			0.25	0	
O1 x		0			0	0	
y		0.944			0.942	0.002	
Z		0.25			0.25	0	
O2 x		0			0	0 .	
У		0.180			0.183	0.003	
Z		0.25			0.25	0	
		Расчет межатомны	ых ра	ссто	эяний, Å		
Атомы		Эксперимент			Pac	чет	
(Ca,Sr) –O	1×2.	.415, 2×2.517, 4×2.5	97		1×2.160, 2×2	.664, 4×2.629	
Cu-O	1×1.	.901, 1×1.907, 2×1.9	36		1×1.933, 1×1	.951, 2×1.942	
0-0		2×2.656, 2×2.774			2×2.699,	2×2.794	
		Предсказание сво	йств	coe	динения		
Энергия	реше	тки <i>U</i> , эВ			-139.9	79	
Упругие конс	танть	и, 10 ¹¹ Дин/см ²	$C_{11} = 11.10, C_{22} = 29.39 C_{33} = 29.02, C_{12} = 3.12, C_{13} = 0.44, C_{23} = 16.74, C_{44} = 16.95, C_{55} = -0.28, C_{66} = -0.78$				

Таблица 3.4. Результаты структурного моделирования (Sr_{1.19}Ca_{0.73})Cu₂O₄

ячейки, что привело к значимым расхождениям между измеренными и вычисленными межатомными расстояниями в приближении «усредненного» атома (статистическое распределение).

Моделирование ВаСиО,

Кристаллическая структура ${\rm BaCuO}_2$ существенно отличается от исследованных выше. Схематическое изображение кремнекислородного мотива в структуре этого купрата приведено на рис. 3.2, г. Сложность моделирования этой кристаллической структуры обусловлена тем, что, во-первых, в элементарной ячейке находится 360 атомов (параметр a = 18.27 Å), во-вторых, некоторые атомные позиции (Cu4 и O6) имеют неполную заселенность [Kipka R., Muller-Buscbaum Hk., 1977]. В-третьих, ионы меди Cu²⁺ находятся как в четверной координации, так и в пятивершинниках. Один из ионов Ba²⁺ находится в огромных полостях структуры и имеет 24 равноудаленных ближайших аниона. Это приводит к существенным вычислительным проблемам при структурном моделировании данного соединения. Однако, к сожалению, более простых купратов, содержащих в катионной подрешетке только ион Ba²⁺, не существует, поэтому потенциал Ba-O оптимизировался именно на этом соединении. Результаты моделирования приведены в табл. 3.5. Как видно из таблицы, несмотря на хорошее воспроизведение параметров элементарной ячейки, координаты атомов и межатомные расстояния воспроизводятся не совсем правильно. Отметим значительные различия экспериментальных и вычисленных межатомных расстояний для пятивершинников Cu3-O₅ и Cu4-O₅, хотя для ионов Cu2+ в квадратной координации различия находятся в пределах допустимого. Такие искажения Си-полиэдров приводят к тому, что рассчитанные расстояния Ва-О также в ряде случаев заметно отличаются от экспериментальных. Однако средние экспериментальные и рассчитанные межатомные расстояния для Ва-О близки друг другу, что говорит в целом об оптимальности разработанного в рамках ионной модели парного потенциала Ва-О.

Таким образом, в результате проведенных расчетов пяти купратов с различными медь-кислородными мотивами можно заключить, что в рамках модели формальных зарядов разработан набор потенциалов, способных корректно описать кристаллические структуры купратов Ca, Sr и Ba. Проведенное структурное моделирование Ca₂CuO₃, CaCuO₂, SrCuO₃, (Sr_{1.19}Ca_{0.73})Cu₂O₄ и BaCuO₂ позволило предсказать ряд их неизвестных энергетических и упругих свойств. Отметим особо, что роль эффектов ковалентности для связей Sr-O и Ca-O в купратах оказалась в целом выше, чем в оксидах. Разработанный набор потенциалов оказался хорошо переносимым в схожие структуры, несмотря на различия в мотивах соединения Cu-O₄ группировок. Набор был рекомендован различными исследователями (в том числе авторами программы GULP) для структурного моделирования различных

			-
Параметр	Эксперимент [Kipka R., Muller-Buscbaum Hk., 1977]	Расчет	Разность
1	2	3	4
a, Å	18.27	18.261	-0.009 (-0.05 %)
b, Å	18.27	18.261	-0.009 (-0.05 %)
<i>c</i> , Å	18.27	18.261	-0.009 (-0.05 %)
$\alpha = \beta = \gamma$, градусы	90	90	0
Объем элементарной ячейки, Å ³	6098.396	6089.845	-8.551 (-0.14 %)
Cu1 x	0.25	0.25	0
у	0.150	0.146	0.004
Z	0.350	0.356	0.004
Cu2 x	0.125	0.135	0.010
у	0	0	0
<i>Z</i>	0.125	0.135	0.010
Cu3 x	0.206	0.209	0.003
у	0	0	0
Z	0	0	0
Cu4 x	0.430	0.413	0.017
У	0	0	0
Z	0	0	0
O1 <i>x</i>	0.072	0.072	0.000
у	0.072	0.072	0.000
Z	0.186	0.179	0.007
O2 x	0.144	0.145	0.001
у	0.144	0.145	0.001
Z	0.343	0.335	0.008
O3 <i>x</i>	0.267	0.275	0.008
у	0.267	0.275	0.008
Ζ	0.085	0.082	0.003
O4 <i>x</i>	0.25	0.25	0
у	0	0	0
Z	0.5	0.5	0
O5 x	0.338	0.314	0.024
у	0	0	0

Таблица 3.5. Результаты структурного моделирования BaCuO,

Окончание таблицы 3.5

1	2		3	4		
Z	0		0	0		
O6 x	0		0	0		
y	0.112	0.	099	0.013		
2	0.440	0.	435	0.005		
Bal x	0		0	0		
у	0.151	0.	149	0.002		
Z	0.310	0.	311	0.001		
Ba2 x	0.364	0.	0.362 0.002			
у	0.364	0.	362	0.002		
Z	0		0	0		
Ba3 x	0.177	0.	169	0.008		
У	0.177	0.	169	0.008		
Z	0.177	0.	169	0.008		
Ba4 x	0		0	0		
у	0		0	0		
z	0		0	0		
Расчет межатомных расстояний, Å						
Атомы Эксперимент Расчет						
Cu1-O	2×1.9439, 2×1.9510		2×1.9543, 2×1.9130			
Cu2-O	4×1.9774			4×1.9261		
Cu3-O	4×1.8959, 1×2.4116		4×	1.9386, 1×1.9338		
Cu4-O	1×1.6808, 4×2.0544		1×	1.8056, 4×1.8545		
	2×2.9910, 2×2.7021,		2×	3.0835, 2×2.6805		
Bal-O	2×2.7423, 1×2.8058,		2×	2.8263, 1×2.7186		
	1×2.4797			1×2.4404		
	2×2.8758, 2×2.9484,		2×	3.0224, 2×2.6914		
Ba2-O	4×2.7510			4×2.8818		
	3×2.7179, 3×3.1504		3×	2.5166, 3×3.0862		
Ba3-O	3×2.8693			3×3.1600		
Ba4-O	24×3.870			24×3.867		
	Предсказание свойств соед	цинени	ия			
Энергия межатом	ного взаимодействия U, эВ			-134.60		
Упругие кон	астанты, 10 ¹¹ Дин/см ²		$C_{11} = 10$	$0.37, C_{12} = 6.06, C_{44}$ = 1.56		

купратов, содержащих Cu-O квадратные группировки [Gale J.D., Rohl A.L., 2003]. Однако, в случае иной координации атомов меди, а также присутствия в структуре позиций с неполной заселенностью использование разработанного набора межатомных потенциалов не позволяет точно воспроизводить кристаллическую структуру исследуемого соединения.

3.1.2. Компьютерное моделирование кристаллической структуры, свойств и устойчивости полиморфных модификаций Al,SiO₅

Кианит, андалузит и силлиманит – широко распространенные породообразующие минералы земной коры, а кианит – возможно, также и верхней мантии. Ежегодно публикуются десятки работ, посвященных изучению этих минералов, важных не только для наук о Земле, но потенциально и для промышленности [Stowers R., 1993; Kay C., 1993]. В 1990 г. был опубликован подробный и всесторонний обзор минералогии этих фаз [Kerrick D.M., 1990]. Кристаллические структуры этих минералов (рис. 3.3, цветная вклейка) давно изучены [Naray-Szabo St. et al., 1929; Taylor W.H., 1928, 1929] и неоднократно уточнялись рентгеновскими и нейтронно-дифракционными методами [Burnham C.W., Buerger M.J., 1961; Burnham C.W., 1963; Durovic S., Davidova S., 1962; Sgarlata F., 1965; Peterson R.C., McMullen R.K., 1980, 1986], в том числе при повышенных давлениях [Ralph R.L. et al., 1984] и температурах [Winter J.K., Ghose S., 1979].

Кианит, андалузит и силлиманит содержат Al в трех разных типах координации. Во всех трех структурах половина атомов Al октаэдрически координирована атомами кислорода, другая же половина в силлиманите имеет тетраэдрическую (рис. 3.3, а), в кианите – снова октаэдрическую (рис. 3.3, б), а в андалузите – необычную искаженную пятерную координацию (рис. 3.3, в). Во всех трех структурах можно выделить цепочки Al-октаэдров, сочлененных между собой по ребрам, тянущиеся вдоль оси с. Структурам андалузита и силлиманита эти цепочки придают значительную анизотропию, что отражается и на свойствах минералов. Силлиманит можно рассматривать как ленточный алюмосиликат, поскольку в его структуре выделяется алюмокремнекислородный ленточный радикал [AlSiO,]³⁻ [Брэгг У.Л., Кларингбулл Г., 1967]. Компактная структура кианита построена на основе искаженной трехслойной плотнейшей упаковки атомов кислорода (рис. 3.3, б). Отметим, что в 1995 г. при помощи электронной микроскопии высокого разрешения был обнаружен природный 4-слойный политип кианита [Grobety B.H., Veblen D., 1995]. В работе [Vaughan M.T.,

Weidner D.J., 1978] определены упругие постоянные андалузита и силлиманита и указана их связь со структурой каждого из минералов. При сочетании прецизионных данных ИК- и рамановской спектроскопии с компьютерными расчетами были получены фононные спектры андалузита [*lishi K. et al.*, 1979; *Salje E., Werneke Ch.*, 1982] и силлиманита [*Salje E., Werneke Ch.*, 1982]. В [*lishi K. et al.*, 1979] приведены также данные по диэлектрическим свойствам андалузита.

Экспериментальные (часто с привлечением данных по природным равновесиям) исследования фазовой диаграммы Al₂SiO₅ многочислен-ны и достаточно противоречивы [Zen E-an., 1969]; так, тройная точка сдвигается от 600 до 900 К по температуре и от 2.5 до 9 кбар по давлению. Причины этих расхождений подробно проанализированы в [Ньютон Р.К., 1992]. В частности, разность свободных энергий всех трех фаз настолько мала, что даже небольшая ошибка в их определении резко влияет на рассчитанную фазовую диаграмму. Из-за малых энергетических различий фаз Al,SiO, линии равновесия могут сильно сдвигаться и под влиянием структурных дефектов. Например, как отмечено в работах [Seifert F., Langer K., 1970; Abs-Wurmbach I., Langer К., 1975], примеси переходных элементов, в частности Cr и Mn, заметно влияют на фазовую диаграмму. Примесь Mn в системе существенно расширяет поле стабильности андалузита [Abs-Wurmbach I., Langer К., 1975], способного вмещать до 44 мол.% канонаита (MnAlSiO_s); аналогично примесь Cr повышает относительную устойчивость кианита [Seifert F., Langer K., 1970]. Положение равновесия «андалузитсиллиманит» сильно сдвигается также при наличии фибролита - тонко истертого силлиманита [Salje E., 1986]. В работах [Hemingway B.S. et al., 1991; Bohlen S.R. et al., 1991] тройная точка системы определена в 3.87±0.3 кбар и 784±20 К [Hemingway B.S. et al., 1991] и 4.2±0.3 кбар и 803±20 К [Bohlen S.R. et al., 1991]. Новое уточнение фазовой диаграммы и положения тройной точки (3.75±0.25 кбар и 777±20 К) дано в работе [Holdaway M.J., Mukhopadhyay B., 1993]. При помощи статистической обработки экспериментальных данных по минеральным равновесиям [Olbricht W. et al., 1994] был определен самосогласованный набор термодинамических свойств (при комнатной температуре) для целого ряда минералов системы CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O, в том числе модификаций Al₂SiO₅. Это позволило авторам работы [Olbricht W. et al., 1994] построить наиболее приемлемую, с их точки зрения, фазовую диаграмму для этой системы (рис. 3.4) с тройной точкой при 3.808 кбар и 782 К. Термодинамические свойства рассматриваемых минералов определялись также многократно вплоть до недавнего времени. С высокой точностью термодинамические функции исследуемых минералов определены в работе [Robie R.A., Hemingway B.S., 1984];



Рис. 3.4. Фазовая диаграмма Al₂SiO₅. Сплошная линия – данные работы [Olbricht W. et al., 1994] (штриховыми линиями выделен доверительный интервал), штрихпунктирная линия – рассчитанное по модели Агошкова [Ago-shkov V.M. et al., 1994] равновесие андалузит-силлиманит.

данные этой работы были приняты за основу и в книге [Saxena S.K. et al., 1993]. Несколько отличающиеся значения можно найти в новом издании справочника [Robie R.A., Hemingway B.S., 1995].

До недавнего времени нередко предполагалось, что для силлиманита или фибролита возможно значительное разупорядочение тетраэдрически координированных Al и Si внутри алюмосиликатного радикала. Обсуждалось даже влияние этого эффекта на фазовую диаграмму. Нейтронографические эксперименты [*Peterson R.C., McMullen R.K.*, 1980, 1986] показали, что при комнатной температуре силлиманит практически полностью упорядочен. Калориметрическое определение энтальпии разупорядочения [*Navrotsky A. et al.*, 1973] дало для этого параметра довольно высокое значение (67 кДж/моль), что говорит о невозможности заметного равновесного разупорядочения при обычных температурах. Полное разупорядочение, согласно работе [*Holland T.J.B., Carpenter M.A.*, 1986], для силлиманита ожидается при температурах около 1700–1800°С. Интересный результат получен в работе [*Stebbins J.F. et* *al;*, 1993], где сравнивались результаты ЯМР и нейтронографических исследований фибролита. Оказалось, что и в этом метастабильном минерале не происходит разупорядочения Al и Si в ленточном тетраэдрическом радикале, но в заметных количествах присутствует другой тип беспорядка: внутренне упорядоченные [AlSiO₅] – ленты хаотически расположены друг относительно друга по оси *c*.

Имеющиеся экспериментальные данные о возможных фазах высокого давления для Al₂SiO₅ противоречивы. Так, в работе [*Birle J.D., Ehlers E.G.*, 1969] изучено высокобарное фазовое превращение для Al₂GeO₅ и сделан вывод, что подобное превращение может претерпеть и Al₂SiO₅ – кианит при давлениях около 150 кбар. Структуру фазы высокого давления для Al₂GeO₅ из данных порошковой рентгеновской дифракции определить не удалось. По данным работы [*Liu L.-G.*, 1974] при давлениях до 200 кбар и температурах около 1500 К кианит разлагается на смесь корунда и стиповита. В более поздних работах [*Ahmed-Zaid I., Madon M.*, 1991, 1995] фаза высокого давления Al₂SiO₅ была получена (при 400–700 кбар и 2500 К) и исследована при помощи электронной микроскопии. Ее строение связывается со структурным типом V₃O₅, но физические свойства не исследованы. Возможно, что эта фаза может быть основным концентратором Al в нижней мантии Земли; в таком случае она должна составлять около 5 % от объема нижней мантии [*Ahmed-Zaid I., Madon I., Madon M.*, 1991, 1995].

Структурное моделирование полиморфных модификаций Al₂SiO₅ в ионном приближении

На протяжении ряда последних десятилетий для предсказания кристаллических структур оксидов и силикатов, в том числе полиморфных модификаций Al₂SiO₅ с переменным успехом использовалась ионная модель [Burnham C.W., 1990]. Так, в работе [Kunz M., Armbruster T., 1992] параметры потенциалов ионной модели были получены оптимизацией структур каждой из трех фаз Al,SiO, но даже в этом случае результаты расчета показывали заметное расхождение с экспериментом, особенно для силлиманита. Расчеты же физических свойств по модели [Kunz M., Armbruster T., 1992] неадекватны, как отмечают сами авторы этой работы; это было подтверждено и нашими пробными расчетами. Наиболее успешно ионная модель была применена к рассматриваемым минералам в работе [Winkler B. et al., 1991], где с хорошей точностью предсказаны структуры всех трех минералов (для силлиманита вновь результаты наименее точны, хотя и лучше, нежели в предыдущих исследованиях), а также их термодинамические функции и фазовая диаграмма. Однако указанная работа имеет несколько слабых сторон. Во-первых, кажется некорректным принятый в работе [Winkler B. et al., 1991] метод расчета термодинамических функций: по колебательным частотам только в центре и на границах зоны Бриллюэна. Во-вторых, рассчитанная в этой работе фазовая диаграмма опиралась на экспериментальные точки на линиях равновесия; таким образом, предсказание сводилось лишь к расчету наклона равновесных линий, а не к априорному предсказанию всей фазовой диаграммы. При этом было отмечено, что без экспериментальных данных такое предсказание в ионной модели неосуществимо. Наконец, спорным является введение для пятивершинников AIO₅ трехчастичного углового потенциала с произвольным «идеальным» (для этого неправильного полиэдра) углом O-Al-O в 95°.

Попытки теоретического моделирования разупорядочения силлиманита при помощи ионной модели предложены в работах [Jones I.L. et al., 1990; Bertram U.C. et al., 1990]. Хотя энтальпия разупорядочения в обеих работах предсказана неудачно (завышена в несколько раз), вывод был верным: даже при высоких температурах структура силлиманита остается упорядоченной. Отметим, что структура упорядоченного силлиманита воспроизведена в работе [Jones I.L. et al., 1990] не вполне успешно.

При моделировании полиморфных модификаций Al₂SiO₅ авто-ры [*Урусов В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н.*, 1998] преследовали цель определить возможности чисто ионной модели для предсказания не только структурных, но и термодинамических свойств соединений, а также фазовых переходов. Для проведения структурного моделирования был использован потенциал, содержащий в рамках ионной модели отталкивание по Борну-Майеру и дисперсионное притяжение. При этом анионы О²⁻ рассматривались как пара остов-оболочка с гармоническим потенциалом. В случаях тетраэдрической координации учитывалось гармоническое угловое взаимодействие (см. табл. 1.1). Параметры потенциалов для моделирования были большой частью заимствованы из обзорных работ [Catlow C.R.A et al., 1993, 1994; Lewis G.V., 1985]. Эти параметры, а также методы их получения приведены в табл. 3.6. Большинство расчетов проведено при помощи версии программы METAPOCS [Parker S.C., 1983; Parker S.C. et al., 1984] любезно предоставленной авторам Стивеном Паркером в виде исходного кода и адаптированной нами для РС [Урусов В.С. и др., 1994]. Для расчетов фононных спектров кристаллов использовался программный комплекс GULP [Gale J.D., 1992–1994].

В табл. 3.7, 3.8 и 3.9 сравниваются с экспериментом [Winter J.K., Ghose S., 1979] рассчитанные в работе авторов [Урусов В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н., 1998] и в работе [Winkler B. et al., 1991] кристалли-

Ионы	Параметр потен- циала	Значение параметра	Метод извлечения	Первоисточник	
Si ^{IV} -O	ρ, Å	0.3205			
	А, эВ	1283.9	2		
	<i>С,</i> эВ·Å ⁶	10.66	Эмпирическая опти- мизация α-кварца	[Sanaers M.J. et al., 1984]	
O-Si ^{1v} -O	<i>k</i> (O-Si-O), эВ/рад ²	2.09724			
	Θ, градусы	109.47	Угол для правильног	и ю тетраэдра	
Si ^{v1} -O	<i>А</i> , эВ (р и <i>С</i> – анало- гично Si ^{IV} -O)	1318.45	Оптимизация по <i>ΔН</i> перехода кварц- стишовит	[Урусов В.С., Оганов А.Р., Ере- мин Н.Н., 1998]	
Al ^{vI} -O	ρ, Å	0.3006			
	А, эВ	1474.4	Эмпирическая опти-	[Lewis G.V., Cat-	
	<i>С</i> , эВ·Å ⁶	0	мизация для корунда		
Al ^{IV} -O	<i>А</i> , эВ (ρ и <i>C</i> как для Al ^{v1} -O)	1334.3	Поправка на измене- ние КЧ		
O-Al ^{IV} -O	k (O-Al-O), эВ/рад ²	2.09724	Аналогично Si ^{IV} -O	[Урусов В.С., Оганов А.Р., Ере-	
Al ^v -O	<i>А</i> , эВ (р и <i>С</i> как для Al ^{vt} -O)	1390.3	Поправка на измене- ние КЧ (см. текст)	мин Н.Н., 1998]	
0-0	ρ, Å	0.1490			
	А, эВ	22764.3	Метод Хартри–Фока		
	<i>С</i> , эВ·Å ⁶	27.88	dur onerembi O -O	[Catlow C.R.A.,	
	k (O), 9B/Å ²	74.9204	Эмпирическая опти-	1977]	
	q(оболочка)	-2.84819	мизация на структу-		
	а(остов)	+0.84819	ре уранинита UO_2		

Таблица 3.6. Параметры потенциала для моделирования различных модификаций Al₂SiO₅ в рамках ионной модели

ческие структуры кианита, андалузита и силлиманита. Теоретические расчеты полностью воспроизводят пространственную группу каждого из трех минералов. Авторы работы [Winkler B. et al., 1991], достигли лучшего, чем в нашей работе, согласия параметров ячейки с экспериментом, хотя объем ячейки заметно лучше воспроизводится нашими расчетами. Для кианита и андалузита параметры ячейки воспроизво-

			Ионная модель						мент	
		[Winkler 199	<i>B. et al.,</i> 1]	[<i>Ypyce</i> Ep	ов В.С., С емин Н.Н)ганов А. I., 1998]	P.,	[Winter J.K., Ghose S., 1979]		
	, Å	6.976			6.942	5		7.126	2	
	, Å	7.8	29		7.932	6		7.852	0	
	, Å	5.5	89		5.705	2		5.572	4	
α, гр	адусы	90.	55		90.89)		89.99)	
β, гр	адусы	101	.37		101.5	8		101.1	1	
ү, гра	адусы	106	.16		105.9	9		106.0	3	
V_0	, Å ³	286	5.5		295.0	6		294.9	0	
		Кс	ординати	ы базиснь	ых атомої	в (группа	$P\overline{1}$)			
	x	y	z	x	y y	z	x	y	z	
Al1	0.3348	0.7061	0.4607	0.3463	0.7028	0.4634	0.3254	0.7040	0.4582	
Al2	0.3033	0.7006	0.9518	0.2875	0.6959	0.9481	0.2974	0.6989	0.9505	
Al3	0.1004	0.3825	0.6367	0.0961	0.3757	0.6278	0.0998	0.3862	0.6403	
Al4	0.1174	0.9230	0.1689	0.1278	0.9318	0.1815	0.1120	0.9175	0.1649	
Si1	0.2974	0.0583	0.7091	0.2959	0.0562	0.7200	0.2962	0.0649	0.7066	
Si2	0.2871	0.3365	0.1828	0.2808	0.3359	0.1702	0.2910	0.3317	0.1892	
01	0.0964	0.1482	0.1237	0.1019	0.1479	0.1134	0.1095	0.1468	0.1288	
02	0.1234	0.6845	0.1825	0.1351	0.6991	0.1970	0.1230	0.6856	0.1812	
03	0.2838	0.4584	0.9451	0.2641	0.4568	0.9447	0.2747	0.4545	0.9547	
04	0.2961	0.9375	0.9491	0.2832	0.9314	0.9431	0.2831	0.9354	0.9353	
05	0.1235	0.6325	0.6409	0.1337	0.6232	0.6318	0.1219	0.6307	0.6389	
06	0.2911	0.4476	0.4346	0.2765	0.4421	0.4144	0.2822	0.4453	0.4288	
07	0.3068	0.9495	0.4646	0.2948	0.9435	0.4818	0.2915	0.9467	0.4659	
08	0.4924	0.2620	0.2376	0.4953	0.2777	0.2314	0.5008	0.2749	0.2440	
09	0.0967	0.1435	0.6563	0.1057	0.1465	0.6744	0.1084	0.1520	0.6669	
O10	0.4937	0.2417	0.7585	0.5003	0.2278	0.7656	0.5015	0.2312	0.7553	

Таблица 3.7. Кристаллическая структура кианита: расчет и эксперимент

дятся нашими расчетами с ошибкой не более 2.6 %, а ее объем – не более 1.3 %; для силлиманита же наблюдается максимальное расхождение в 4.5 % для параметра a_0 и почти 4 % для объема ячейки.

Относительная неудача в моделировании структуры силлиманита объясняется тем, что для этого минерала, вероятно, роль эффектов

			Ионная	я модель			Эксперимент		
	[Winkler B. et al., 1991] [Урусов В.С. Еремин I					нов А.Р., 1998]	[] Gh	Winter J.H ose S., 19	K., 979]
$a_0, Å$		7.755		7.6790			7.7980		
$b_{\theta}, \text{\AA}$	7.808			7.7496				7.9031	
$c_{\theta}, Å$	5.556				5.6798			5.5566	
V ₀ , Å ³		336.4			338.00		342.44		
Координаты базисных атомов (группа Рппт)									
	x	у	z	x	у	Z	x	<i>y</i>	Z
All	0	0	0.2459	0	0	0.2477	0	0	0.2419
Al2	0.3680	0.1395	1/2	0.3610	0.1389	1/2	0.3705	0.1391	1/2
Si	0.2356	0.2544	0	0.2305	0.2538	0	0.2460	0.2520	0
01	0.4417	0.3555	1/2	0.4574	0.3508	1/2	0.4233	0.3629	1/2
02	0.4209	0.3639	0	0.4132	0.3706	0	0.4246	0.3629	0
03	0.0975	0.4104	0	0.0937	0.4109	0	0.1030	0.4003	0
04	0.2210	0.1438	0.2315	0.2243	0.1360	0.2413	0.2305	0.1339	0.2394

Таблица 3.8. Кристаллическая структура андалузита: расчет и эксперимент

ковалентности в рассматриваемой группе наибольшая. Завышение ионной моделью зарядов атомов приводит к переоценке электростатического отталкивания «катион-катион», что приводит к растяжению структуры (почти на 2.5 %) по оси c, вдоль которой в структуре силлиманита атомы Al находятся ближе всего друг к другу. По-видимому, значительная часть погрешностей структурных предсказаний ионной модели связана именно с неточным учетом такого рода взаимодействий во второй координационной сфере; детали же строения первой координационной сфере) (межатомные расстояния и валентные углы) воспроизводятся достаточно неплохо.

Предсказанная структура андалузита обладает аномально коротким общим O-O ребром AlO_5 -пятивершинников (1.99 Å вместо эксп. 2.26 Å); это отмечалось и в работе [*Winkler B. et al.*, 1991]. Причина аномалии, на взгляд авторов этой работы, снова кроется в переоценке ионной моделью кулоновского отталкивания атомов Al., взаимное удаление которых приводит к сокращению общего для их полиэдров ребра.

С учетом формы AlO₅-пятивершинников, имеющих в структуре андалузита три короткие и две удлиненные связи, было опробовано три модели для взаимодействий Al^[V]-O. В первой отталкивание Al^[V]-O для

			Ионна	я модель			Эк	Эксперимент		
	[Winkle	er B. et al	., 1991]	[Урусов Ерем	В.С., Ога ин Н.Н.,	нов А.Р., 1998]	[V Ghe	[Winter J.K., Ghose S., 1979]		
$a_0, \text{\AA}$	7.271				7.1525			7.4883		
$b_0, Å$	7.514				7.5399			7.6808		
c ₀ , Å	5.862				5.9185			5.7774		
$V_{0}^{}, Å^{3}$	320.3 319.18							332.29		
Координаты базисных атомов (группа Pbnm)										
}	x	У	Z	x	У	z	x	у	Z	
Al1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Al2	0.1372	0.3441	1/4	0.1374	0.3421	1/4	0.1417	0.3449	1/4	
Si	0.1530	0.3330	1/4	0.1512	0.3359	3/4	0.1533	0.3402	3/4	
01	0.3663	0.4012	3/4	0.3701	0.4022	3/4	0.3605	0.4094	3/4	
02	0.3574	0.4367	1/4	0.3572	0.4360	1/4	0.3569	0.4341	1/4	
03	0.4726	0.9998	3/4	0.4745	0.0036	3/4	0.4763	0.0015	3/4	
04	0.1246	0.2176	0.5129	0.1232	0.2229	0.5120	0.1252	0.2230	0.5145	

Таблица 3.9. Кристаллическая структура силлиманита: расчет и эксперимент

трех длинных связей принималось равным отталкиванию для октаэдрически координированного атома Al., а на двух коротких связях – как в случае тетраэдрической координации. Во второй модели отталкивание было уже сферически усреднено по двум «октаэдрическим» и трем «тетраэдрическим» связям ($A_{\rm Al-O} = 1390.3$ эВ). В третьей модели отталкивание для Al^[V] являлось средним арифметическим от соответствующих величин для тетраэдрической и октаэдрической координаций ($A_{\rm Al-O} = 1404.4$ эВ). Интересно отметить, что в отношении структуры и свойств все три модели работают одинаково успешно, и нет никакой нужды вводить анизотропное отталкивание для воспроизведения искаженной координации. Вторая из описанных моделей была выбрана лишь потому, что она позволяет получить наиболее точное значение разности структурных энергий андалузита и силлиманита.

Для андалузита по программе GULP было рассчитано уравнение состояния V(P). На рис. 3.5 приводится сравнение экспериментальных данных [*Ralph R.L. et al.*, 1984] с расчетами. Видно неплохое согласие предсказания с экспериментом. Оно становится более точным, если учесть вклад давления нулевых колебаний.

В табл. 3.10 и 3.11 приведены значения энергий решетки U (без учета колебательной составляющей энергии E_{rot}).



Рис. 3.5. Уравнение состояния для андалузита. Кружки — эксперимент [*Ralph R.L. et al.*, 1984], сплошная линия — ионная модель, штрихпунктир — ионная модель (с учетом давления нулевых колебаний).

С использованием теоретической оценки сродства кислорода к двум электронам (-7.62 эВ согласно [*Еремин Н.Н.*, 1996]) по формулам (1.14) и (1.15) были оценены значения энергии атомизации *E* соединений, которые сравниваются в табл. 3.10 и 3.11 с рассчитанными по энтальпиям образования соединений из элементов [*Olbricht W. et al.*, 1994] величинами. Как видно, ионная модель примерно на 20 % недооценивает энергию атомизации соединений, что, очевидно, связано с некорректным учетом эффектов ковалентости.

Упругие постоянные андалузита и силлиманита воспроизводятся предлагаемой ионной моделью, равно как и моделью [*Winkler B. et al.*, 1991], с довольно неплохой точностью (табл. 3.10). Расчеты совершенно верно указывают на значительную упругую анизотропию обоих минералов ($C_{33}>C_{11}, C_{22}$), но модуль сжатия и у того и у другого соединения завышен примерно на 30 %. Последнее является обычной погрешностью ионной модели, которая представляет кристалл существенно более жестким, чем он есть на самом деле. Модуль сдвига предсказан с гораздо лучшей точностью (до 4 %), благодаря чему в хорошем согласии с экспериментом находится и рассчитанная температура Дебая. Отметим,

Таблица 3.10. Сравнение рассчитанных и экспериментальных свойств андалузита и силлиманита

		Силлиманит			Андалузит	
	[Win- kler B. et al., 1991]	[Урусов В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н., 1998]	Экспери- мент	[Win- kler B. et al., 1991]	[Урусов В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н., 1998]	Экспери- мент
Эн	ергия реше	тки и энергия а	томизации (в [1994]]	з эВ) (экспе	римент [Olbrich	nt W. et al.,
U	-	-289.27	нет	-	-289.32	нет
E	-	(-41.51)	-51.19	-	(-41.56)	-51.23
Уп	ругие пост	оянные (в ГПа)	(эксперимен	т [Vaughan	M.T., Weidner D	. <i>J</i> ., 1978])
C ₁₁	285	208.0	287.3	264	260.6	233.4
C ₂₂	277	277.7	231.9	254	361.0	289.0
C ₃₃	539	569.0	388.4	438	428.9	380.1
C ₄₄	130	134.5	122.4	85	83.2	99.5
C ₅₅	89	97.1	80.7	81	92.9	87.8
C ₆₆	85	56.9	89.3	120	107.1	112.3
C ₁₂	-	138.2	94.7	-	127.5	81.4
C ₁₃	-	137.5	83.4	-	170.6	116.2
C ₂₃	-	178.5	158.6	-	154.9	97.7
K _v	-	218.1	175.1	-	217.4	165.9
G_{v}	-	97.8	95.1	-	96.5	100.4
Темпе	ература Деб	бая (К), по Фой	гту (эксперим	teнт [Vaugh	an M.T., Weidnei	r D.J., 1978])
$\theta_{_D}$	-	793	841	-	827	812
Ст	атические	циэлектрически	е постоянны	е (эксперим	ент [<i>Iishi K. et c</i>	al., 1979])
ε_{11}^{0}	-	6.665		-	7.934	10.31
ε_{22}^{0}	-	7.412		-	6.108	9.41
ε_{33}^{0}	-	6.856		-	4.840	7.97
Высс	жочастотнь	е диэлектриче	ские постоян	ные (экспер	имент [<i>lishi K</i> .	et al., 1979])
$\varepsilon_{11}^{\infty}$	-	2.289		-	2.272	2.68
$\varepsilon_{22}^{\infty}$	-	2.290		-	2.262	2.67
€ ₃₃ ∞	-	2.338		-	2.185	2.65

Таблица 3.11. Сравнение рассчитанных и экспериментальных свойств кианита

	Энергия решетки и энергия атомизации (в эВ) (эксперимент [Olbricht W. et al., 1994])							
	[Урусов В.	С., Оганов А.Р., Ереми	Эксперимент					
U		-288.3967		нет				
E		(-40.63)		-51.27				
Предск	Предсказанные упругие константы (в ГПа) [Урусов В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н., 1998]; в скобках – из [Winkler B. et al., 1991]							
C ₁₁ 33	3.1 (379)	C ₁₂ 105.7 (-)	C ₂₄ -35.1 (·	-) $C_{45} 4.0 (-)$				
C ₂₂ 44	6.9 (439)	C ₁₃ 122.3 (-)	C ₂₅ -11.0 (+	-) C_{46} -17.5 (-)				
C ₃₃ 45	1.4 (503)	C ₂₃ 163.6 (-)	C ₂₆ 21.5 (-) $C_{56} - 14.6$ (-)				
C ₄₄ 16	3.5 (211)	C ₁₄ -5.6 (-)	$\overline{C_{34}}$ -38.3 (-	-)				
C ₅₅ 9	1.7 (105)	C ₁₅ 2.8 (-)	C ₃₅ -22.6 (-	-)				
C ₆₆ 6	1.9 (102)	C ₁₆ 9.8 (-)	C ₃₆ 13.8 (-)				
Предска	занные мод	ули сжатия и сдвига (в	гПа) и темпер	атура Дебая (по Фойгту, в К)				
		$K_{v} = 223.8 G_{v}$	$= 119.4 \theta_{D} = 90$	4				

что упругие постоянные кианита на момент написания работы [*Урусов* В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н., 1998] еще не были измерены; предсказанные для них значения приведены в табл. 3.11.

Для диэлектрических постоянных (как статических, так и высокочастотных) надежные данные есть лишь для андалузита [*Iishi K. et al.*, 1979]. Сравнение (табл. 3.10) показывает, что предложенная авторами ионная модель систематически занижает их величины примерно на 30 %, но анизотропия диэлектрических свойств предсказана абсолютно корректно. Занижение диэлектрических постоянных отчасти связано с неучетом в используемой модели поляризуемостей катионов.

Моделирование фаз высокого давления для Al,SiO,

Наиболее вероятными структурами для высокобарных модификаций являются структура типа псевдобрукита Fe_2TiO_5 и структура типа V_3O_5 (рис. 3.6, цветная вклейка). В обоих структурных типах и Al., и Si находятся в октаэдрической координации. Структура типа V_3O_5 построена на основе двуслойной плотнейшей упаковки атомов O, которой псевдобрукитовая структура лишена. Интересно то, что псевдобрукитовую структуру можно построить лишь из искаженных октаэдров. Последняя структура заслуживает особого рассмотрения уже потому, что в структурном типе псевдобрукита кристаллизуется довольно много минералов и синтетических соединений, тогда как структура V_3O_5 редка и среди изученных минералов не встречается. Кроме того, для высокобарной фазы Al_2GeO_5 [Birle J.D., Ehlers E.G., 1969] более половины линий дифракционного спектра удается объяснить исходя из псевдобрукитовой структурной модели (с параметрами ячейки $a_0 = 3.50, b_0 = 9.46, c_0 = 9.70$ Å). В табл. 3.12 приведены полученные по ионной модели данные по структуре и физическим свойствам обеих гипотетических фаз. Судя по модулям сжатия обе фазы гораздо жестче реальных модификаций Al_2SiO_5 . Будучи более предпочтительной по величине энергии решетки, псевдобрукитовая фаза тем не менее маловероятна при высоких давлениях, потому что оказывается даже менее плотной, чем кианит. Кроме того, проведенные расчеты под давления заметно падает упругая постоянная C_{44} , что является признаком механической неустойчивости фазы при высоких давлениях. Структура V_3O_5 – подобной фазы сильно искажается при моделиро-

Структура $V_{3}O_{5}$ – подобной фазы сильно искажается при моделировании в рамках ионной модели. Строго говоря, она переходит в уже несколько другой структурный тип, где искаженные полиэдры по-иному заполняют пространство (рис. 3.6, б). Высокие значения статических диэлектрических постоянных этой фазы в принципе могут свидетельствовать либо о ее антисегнетоэлектрических свойствах, либо о близости к (анти)сегнетоэлектрическому фазовому превращению. Однако, скорее всего, это является ошибкой ионной модели, систематически завышающей значения ε . Дальнейшие пробные расчеты показали, что при учете частичной ковалентности химических связей появляются качественно другие результаты. Таким образом, можно сказать, что вопрос о структуре и свойствах возможных модификаций Al₂SiO₅ при высоких *P* можно корректно решить, лишь привлекая данные о частичной ковалентности химических связей в этом соединении.

Расчет термодинамических свойств соединений и фазовой диаграммы

Термодинамические свойства андалузита и силлиманита в работах [Salje E., Werneke Ch., 1982] были рассчитаны по экспериментальным фононным спектрам с очень хорошей точностью. В тех же работах определялись линия равновесия «андалузит–силлиманит» и положение тройной точки на фазовой диаграмме (693–713 К, 3.0–3.2 кбар). Для расчета линии равновесия «андалузит–силлиманит» авторам [Salje E., Werneke Ch., 1982] потребовалось зафиксировать экспери-

«V₃O₅-подобная» модификация Псевдобрукитовая модификация Кристаллическая структура $a_0, Å$ 9.764 3.419 $b_0, Å$ 4.508 9.390 $c_0, Å$ 9.671 9.222 142.19 90 β , градусы $V_{\alpha}, Å^3$ 260.97 296.05 Пространственная группа С2/с Пространственная группа Стст Координаты базисных атомов х y z х y Ζ Al 0.089 0.725 0.166 0 0.139 0.570 Si 1/41/21/40 0.167 1/4**O**₁ 0.200 0.501 0.109 1/40 0.741 Ο, 0.133 0.000 0.513 0 0.046 0.116 Ο, 0 0.447 1/40 0.288 0.090 Энергия решетки и энергия атомизации (эВ) U -287.376 -288.208 E-40.18-40.45 Упругие постоянные (ГПа) C_{11}, C_{22}, C_{33} 562, 687, 461 412, 621, 576 C_{44}, C_{55}, C_{66} 131, 158, 132 121, 158, 47 C_{12}, C_{13}, C_{23} 183, 267, 239 222, 219, 203 $C_{15}, C_{25}, C_{35}, C_{46}$ 16, 15, 6, 12 Модули сжатия и сдвига по Фойгту (ГПа) K_{V} 343 322 G_{ν} 152 129 Статические диэлектрические постоянные $\varepsilon_{11}^{0}, \varepsilon_{22}^{0}$ 4.84, 7.93 18.11, 13.80 $\varepsilon_{33}^{0}, \varepsilon_{13}^{0}$ 14.41, 0.27 6.11, -Высокочастотные диэлектрические постоянные 2.74, 2.75 2.19, 2.27 $\varepsilon_{11}^{\infty}, \varepsilon_{22}^{\infty}$ $\varepsilon_{33}^{\infty}, \varepsilon_{13}^{\infty}$ 2.78, 0.01 2.26, -

Таблица 3.12. Предсказанные структуры и свойства гипотетических фаз высокого давления для Al₂SiO₅

ментально определенную точку равновесия двух фаз при P = 0. Сходный расчет фазовой диаграммы был проведен Киффер [*Kieffer S.W.*, 1980] при помощи ее модели колебательного спектра (рассчитанная тройная точка – 3.6–4.6 кбар и 770–830 K).

Теоретический расчет фононного спектра андалузита в рамках ионной модели (с потенциалами межатомного взаимодействия, близкими с приведенными в табл. 3.6) приведен в [Winkler B., Buehrer W., 1990]. Как фононный спектр, так и рассчитанная по нему теплоемкость хорошо согласуются с экспериментом. Рассчитанные в работе авторов [Урусов B.C., Оганов А.Р., Еремин Н.Н., 1998] фононные спектры всех трех минералов хорошо согласуются как с данными экспериментальных работ [Salje E., Werneke Ch., 1982], так и с расчетом [Winkler B., Buehrer W., 1990]. Для кианита наш расчет предсказывает вид фононного спектра, вполне согласующийся с ожидаемым. Общим для всех трех спектров является наличие типичного для силикатов резкого минимума плотности состояний около 800 см⁻¹, после которого находится ряд высоких пиков, отвечающих валентным колебаниям связей Si-O, а также Al^[IV]-O в силлиманите. Как и следовало ожидать, наиболее высокочастотные колебания присутствуют в спектре алюмосиликата-силлиманита.

Как можно видеть из табл. 3.13, фононные спектры позволили получить достаточно хорошие оценки всех термодинамических свойств минералов, кроме энтропии силлиманита. Недостаточная адекватность расчета для этого минерала связана с неточным воспроизведением формы фононного спектра в области низких частот. Рис. 3.7 по-



Рис. 3.7. Теплоемкости кианита и андалузита. Сплошные линии – расчет по фононным спектрам, штриховые – по модели Агошкова, кружки – экспериментальные точки [*Robie R.A., Hemingway B.S.*, 1984), (1995].

	Кианит	Андалузит	Силлиманит
Энергия решетки (расче	т), кДж/мо.	ль	•
	-27816.94	-27906.17	-27901.28
Нулевая энергия (расче	т), кДж/мол	њ	
по модели Агошкова	75.74	76.53	74.89
по фононному спектру	75.27	75.41	74.77
С _р , Дж/(моль-	K)		
по модели Агошкова	118.95	121.65	124.45
по фононному спектру	121.50	121.05	122.18
эксперимент [Robie R.A., Hemingway B.S., 1995]	121.58	122.60	123.72
Теплосодержание, к	:Дж/моль	·	
по модели Агошкова	14.625	15.789	16.558
по фононному спектру	16.546	16.754	17.826
эксперимент [Robie R.A., Hemingway B.S., 1995]	15.86	16.90	17.44
S, Дж/(моль·)	K)		
по модели Агошкова	76.66	84.06	88.99
по фононному спектру	89.24	91.85	103.73
эксперимент [Robie R.A., Hemingway B.S., 1995]	82.338	91.398	95.493

Таблица 3.13. Термодинамические свойства фаз Al₂SiO₅ при 298.15 К

казывает, что температурная зависимость термодинамических свойств воспроизводится нашими расчетами довольно точно только до 700–800 К, для более высоких температур заметную роль начинают играть неучтенные в модели ангармонические эффекты.

Так как наши расчеты неплохо воспроизводят температуру Дебая для андалузита и силлиманита, то полученные значения температур Дебая использовались затем для расчета по модели Агошкова [*Агошков В.М.*, 1985]. Необходимые для расчета частоты «эйнштейновских» колебаний и их число для кианита брались априори с учетом правил молекулярной спектроскопии (16 колебаний Si-O с частотой 950 см⁻¹ и 20 колебаний Al-O с частотой 640 см⁻¹), а для андалузита и силлиманита определялись как аппроксимация высокочастотной части фононного спектра из [*Salje E., Werneke Ch.*, 1982]. Эйнштейновские колебания (их частоты в см⁻¹, число колебаний в скобках) для андалузита: 1113(3),

1043(1), 946(9), 895(3), 810(4), 702(7), 642(5), 595(3); для силлиманита: 1156(3), 1040(1), 961(5), 894(8), 806(4), 705(5), 606(6), 565(2). Ангармонические эффекты учитывались введением парциальных постоянных Грюнайзена (1.5 для «дебаевских» и низкочастотных оптических и 0.5 для «эйнштейновских» колебаний); кроме того, было принято среднее для минералов значение $dK_{\tau}/dT = -0,16$ кбар/К.

Полученные по модели Агошкова и из фононных спектров термодинамические функции использовались для построения теоретической фазовой диаграммы. В ионной модели кианит оказался заметно менее устойчивым, чем андалузит и силлиманит. Это связано с большим числом реберных сочленений Al-октаэдров, а значит, и большого электростатического отталкивания Al-Al (3-е правило Полинга) в структуре кианита. Поэтому построение фазовой диаграммы свелось к расчету равновесия андалузит-силлиманит. Для этого при P = 0 определялись свободные энергии Гиббса фаз и находилась температура фазового перехода. Наклон линии равновесия в точке перехода рассчитывался при помощи уравнения Клаузиуса–Клапейрона: $dP/dT = \Delta S/\Delta V_{m}$. При расчете термодинамических свойств из фононных спектров оказалось невозможным объяснить устойчивость силлиманита; в этом случае на фазовой диаграмме появляется только андалузит. Расчет, основанный на модели Агошкова, дает заметно лучший результат. Однако согласие с экспериментом [Robie R.A., Hemingway B.S., 1984, 1995] достижимо лишь на качественном уровне (рис. 3.4).

Поскольку разность свободных энергий андалузита и силлиманита – величина малая практически при всех изучаемых условиях, даже такой второстепенный эффект, как нулевая энергия, может существенно влиять на линию их равновесия. Так, в модели Агошкова учет разности нулевых энергий (1.64 кДж/моль, табл. 3.13) дает при P = 0 температуру перехода $T^r = 720$ К, а если этой разностью пренебречь, то $T^r = 970$ К.

Резюмируя представленные результаты, приходится согласиться с мнением [*Winkler B. et al.*, 1991] о том, что ионная модель слишком груба для предсказания фазовой диаграммы Al₂SiO₅. Можно предположить, что дальнейшее улучшение модели без отказа от формальных атомных зарядов способно лишь незначительно приблизить теоретические выводы к экспериментальным данным.

Таким образом, на примере полиморфных модификаций Al₂SiO₅ (кианита, андалузита, силлиманита и двух возможных фаз высокого давления) показано, как с помощью ионной модели можно относительно успешно предсказывать структуру и упругие свойства минералов, для которых получены хорошие полуколичественные оценки, хотя в целом они завышены. Отметим, что упругие постоянные кианита были

рассчитаны раньше их экспериментального определения [Yang et al., 1997]. Для диэлектрических свойств получены качественные оценки. Такие задачи, как расчет уравнения состояния, фононных спектров и термодинамических свойств неорганических кристаллов, также входят в круг решаемых такой моделью задач. С неплохой точностью рассчитаны фононные спектры минералов, предсказан фононный спектр кианита. Вычисленные термодинамические функции в целом хорошо согласуются с экспериментом.

Однако отмечен и целый ряд систематических ошибок ионной модели, связанный с завышением вклада электростатического взаимодействия. В частности, переоценка кулоновского взаимодействия часто приводит к заметным искажениям структуры, как это было продемонстрировано на примере силлиманита и гипотетической фазы высокого давления со структурой V_3O_5 . Попытка воспроизведения фазовой диаграммы Al_2SiO_5 в рамках ионной модели оказалась неудачной. Отчасти это связано со сложностью самой задачи, но прежде всего с недостатками ионного приближения. Наиболее крупной неудачей является ошибочное предсказание неустойчивости кианита (хотя кианит и считается самой ионной модификацией Al_2SiO_5 , в чисто ионной модели оказался неустойчив, что объясняется его структурными особенностями). Для исправления этой и других ошибок необходимо отказаться от ионного приближения и учесть частичную ковалентность химических связей в более явном виде.

3.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ В ЧАСТИЧНО-КОВАЛЕНТНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ. ТРАНСФЕРАБЕЛЬНОСТЬ РАЗРАБОТАННЫХ МОДЕЛЕЙ ПОТЕНЦИАЛОВ, ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИБЛИЖЕНИЯ

Как отмечалось в главе 1, опыт многих исследователей показывает, что, обратив особое внимание на учет эффектов ковалентности в наборах межатомных потенциалов, обычно удается добиться очень хорошего описания или предсказания кристаллических структур и физических свойств минералов, связь в которых нельзя описать только ионным взаимодействием. При этом достигается улучшение описания и всех свойств кристалла, включая относительную термодинамическую стабильность фаз, легко устраняется обычный недостаток ионной модели, предсказывающей гораздо более «жесткий» кристалл, чем это есть в реальности и т.д. В этом параграфе возможности частично ковалентного приближения структурного моделирования демонстрируются на разнообразных кристаллохимических объектах, которые невозможно корректно описать ионной моделью.

3.2.1. Моделирование фосфатов структурного тина насикона

Структурный тип NaZr₂(PO₄)₃ (*NZP*, насикон) широко распространен среди неорганических солей с тетраэдрическими анионами PO₄³⁻ [*Петьков В.И., Орлова А.И.*, 2003]. Основу структуры составляет каркас {[Zr₂(PO₄)₃]-}_{3∞}, заключающий в себе два типа полостей – Na1 (занятых ионами натрия) и Na2 (вакантных). Обширность поля кристаллизации *NZP* фаз определяется широким изоморфизмом катионов в позициях Na1, Na2, Zr и P. Благодаря термической, химической и радиационной устойчивости, малому тепловому расширению, низкой теплопроводности, хорошей ионной проводимости, каталитической активности, люминесцентным свойствам они являются предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований.

В настоящее время число структурных работ, в которых приведены координаты атомов и межатомные расстояния, и исследований, позволяющих понять зависимость физических, химических и технологических свойств NZP соединений от структуры, ограничено. Сведения о зависимости свойств NZP фосфатов от их химического состава, кристаллохимического строения (валентного состояния ионов, их распределения в кристаллической решетке, рода и количества дефектов, характера химической связи) не отличаются систематичностью. Достижение прогресса в этом направлении возможно, в том числе при использовании метода атомистического компьютерного моделирования структуры и свойств этих соединений. Однако работы по структурному моделированию NZP соединений до 2004 г. не проводились. Впервые компьютерное моделирование кристаллической структуры щелочно-циркониевых фосфатов $MZr_2(PO_4)_3$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs и Fr) в рамках метода атомистического моделирования с использованием частично-ковалентного подхода было проведено в работе авторов ем частично-ковалентного подхода облю проведено в работе авторов [Еремин Н.Н. и др., 2004]. Среди перечисленных фосфатов структур-но изучены лишь LiZr₂(PO₄)₃ [Petit D. et al., 1986], NaZr₂(PO₄)₃ [Hong H.Y.–P., 1976] и KZr₂(PO₄)₃ [Sljukic M. et al., 1969]. Для RbZr₂(PO₄)₃ и CsZr₂(PO₄)₃ определены только параметры ромбоэдрической ячейки [Петьков В.И. и др., 1986].

При разработке модели потенциалов для структурного моделирования щелочно-циркониевых фосфатов авторы старались не усложнять ее без необходимости: обнаружилось, что помимо кулоновского взаимодействия всех ионов, для корректного описания кристаллических структур достаточно учесть только короткодействующие парные

взаимодействия, описываемые потенциалами Букингема и Морзе. В качестве стартовых параметров межатомных потенциалов были использованы оптимизированные значения, полученные при моделировании структуры NaZr₂(PO₄)₃. При воспроизведении и моделировании структуры остальных щелочно-циркониевых фосфатов, а также установлении верхней границы радиуса щелочного катиона, который может разместиться в полости Na1 параметры короткодействующих потенциалов Букингема (A, ρ и C) для атомных пар Zr-O, P-O и O-O и Морзе (D, σ и r_0) для P-O связи были приняты одинаковыми. Для всех щелочных катионов (М) параметр жесткости потенциала Букингема р, определяющий характер взаимодействия атомов, образующих химическую связь, также был зафиксирован, а параметр С дисперсионного вклада (-*C*/*r*⁶) М-О взаимодействия был принят равным нулю. Отметим, что такая процедура фиксации параметров потенциалов часто используется для установления различного рода корреляций в рядах соединений, содержащих атомы с близкими свойствами. Таким образом, в процессе оптимизации структуры конкретного щелочноциркониевого фосфата уточнялся лишь параметр А потенциала Букингема для связи М-О.

Так как в NZP-кристаллах химические связи носят промежуточный характер между ионной и ковалентной связью, при структурном моделировании фосфатов учитывали степень ионности связей между атомами, однако заряды щелочных металлов остались равными их формальным значениям. Эффективные заряды fZ_i и fZ_j других атомов были выбраны на основании существующих представлений о значениях зарядов атомов, определяемых методом оптимизации энергии атомизации (глава 2), а также квантово-химических расчетов ряда соединений Zr [Щапова Ю.В. и др., 2000]. Заряд аниона рассчитывался из условия электронейтральности ячейки. В итоге, в качестве эффективных зарядов ионов fZ использовались следующие значения: fZ(M) = +1e, fZ(Zr) = +2.8e, fZ(P) = +2.4e, fZ(O) = -1.15e. Отметим, что заряд на атоме Zr практически в точности соответствует последующим квантово-химическим оценкам этой величины в цирконе [Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., 2008]. Оптимальные значения параметров межатомных потенциалов находили при помощи процедуры поиска оптимальных значений параметров «fit» программы GULP с использованием экспериментальных значений структурных параметров. В результате получены следующие значения межатомных парных потенциалов: A(Li-O) = 367.73, A(Na-O) = 488.56, A(K-O) = 787.06, $A(Rb-O) = 964.87, A(Cs-O) = 1112.85, A(Fr-O) = 1300.60 эВ при величинах <math>\rho(M-O) = 0.307$ Å и C(M-O) = 0. Для связи Zr-O параметры потенциала Букингема приняли следующие значения: A = 655.27 эВ. о =

0.354 Å, C = 0; для связи Р-O: A = 349.80 эВ, $\rho = 0.333$ Å, C = 1.9эВ·Å⁶; для связи О-O: A = 1055194.31 эВ, $\rho = 0.149$ Å, C = 27.88 эВ·Å⁶. Потенциал Морзе вводился для связи Р-O со следующими параметрами: D = 1.093 эВ, $\sigma = 1.70$ Å⁻¹, $r_0 = 1.55$ Å. Область действия всех коротко-действующих потенциалов была принята равной 8 Å.

Проведенные с помощью такого набора потенциалов расчеты позволили воспроизвести кристаллические структуры Li-, Na- и К-циркониевых фосфатов с удовлетворительной точностью (расхождение в параметрах элементарной ячейки, атомных координатах и межатомных расстояниях составило не более 5 %), что является достаточным критерием разумности и результативности предложенной модели потенциалов. С использованием разработанного набора межатомных потенциалов проведено также структурное моделирование RbZr₂(PO₄)₃ и CsZr₂(PO₄)₃, позволившее предсказать координаты атомов в элементарной ячейке. При этом оптимизация параметра А для Rb-O и Cs-O связей проводилась только по параметрам элементарных ячеек соединений из-за отсутствия структурных данных для этих соединений. В результате различие в рассчитанных и экспериментальных значениях параметров элементарной ячейки составило не более 1.4 %. Результаты моделирования RbZr₂(PO₄), и CsZr₂(PO₄), приведены в табл. 3.14-3.15. Предсказанная кристаллическая структура $RbZr_{2}(PO_{4})_{2}$ изображена на рис. 3.8.



Рис. 3.8. Кристаллическая структура $\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$ по данным структурного моделирования.

Дополнительным критерием достоверности полученных структурных данных являются рассчитанные межатомные расстояния в октаэдрах RbO₆ и CsO_6 : Rb–O_{расч} = 6×2.761, Cs– O_{расч} = 6×2.862 Å. Они сопоставимы с литературными данными по другим фосфатам рубидия и цезия [Duhlev R., 1994].

Для установления диапазона устойчивости соединений $MZr_2(PO_4)_3$ со структурой NZP был найден максимальный радиус катиона M^{1+} , который может разместиться в Na1 позиции. Для этого была построена зависимость объема элементарной ячейки V щелочно-циркониевых фосфатов от значения параметра

Таблица 3.14. Результаты моделирования параметров элементарных ячеек фосфатов $RbZr_2(PO_4)_3$ и $CsZr_2(PO_4)_3$

Соедине-	a, Å		<i>c</i> , Å		<i>V</i> , Å ³	
ние	Эксп./расч.	Δ, %	Эксп./расч.	$\Delta, \%$	Эксп./расч.	Δ, %
$LiZr_2(PO_4)_3$	8.847(1)/8.815	-0.4	22.240(30)/22.203	-0.2	1507.5(5)/1494.2	-0.9
$NaZr_2(PO_4)_3$	8.815(1)/8.820	0.1	22.746(7)/22.737	0.0	1530.7(1)/1531.8	0.1
$KZr_2(PO_4)_3$	8.710(10)/8.781	0.8	23.890(20)/23.745	-0.6	1570(1)/1585.6	1.0
$RbZr_2(PO_4)_3$	8.655/8.743	1.0	24.450/24.201	1.0	1586.2/1602.05	1.0
$CsZr_2(PO_4)_3$	8.576(1)/8.666	1.1	24.906(1)/24.741	-0.7	1586.4(1)/1609.2	1.4

Таблица 3.15. Рассчитанные атомные координаты кристаллических структур $RbZr_2(PO_4)_3$ и $CsZr_2(PO_4)_3$

A-224	RbZr ₂ (PO ₄) ₃			CsZr ₂ (PO ₄) ₃			
AIOM	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	
Rb, Cs	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Zr	0.0	0.0	0.1439	0.0	0.0	0.1447	
Р	0.1775	0.0	0.25	0.2728	0.0	0.25	
01	0.1681	0.9749	0.1980	0.1597	0.9639	0.1992	
02	0.2028	0.1701	0.0915	0.2066	0.1706	0.0943	

потенциала отталкивания А. Значение параметра А связи Сs–O (рис. 3.9) увеличивалось до тех пор, пока объем ячейки фосфата $CsZr_2(PO_4)_3$ не стал резко падать. За критический максимальный объем ячейки, которая еще может существовать, приняли значение $V_{max} = 1610$ Å³, которому соответствует значение $A_{max} \approx 1200$ эВ. С использованием зависимости A от r (рис. 3.10), было найдено значение $r_{max} = 1.73$ Å, соответствующее A_{max} . Это значение вероятно больше, чем радиус Fr⁺, поскольку орбитальный и средний радиус Fr на 0.06–0.09 Å [Desclaux J.P., 1973] меньше, чем соответствующий радиус Cs из-за предшествующего лантаноидного сжатия. Это означает, что гипотетическое соединение FrZr₂(PO₄)₃ должно быть, вероятно, стабильным в структуре насикона.

Таким образом, использование имеющихся экспериментальных данных позволило разработать набор межатомных потенциалов, способных корректно воспроизвести кристаллические структуры литий (натрий, калий)-дицирконий трифосфатов, провести структурное моделирование фосфатов рубидия—циркония и цезия—циркония и опре-



Рис. 3.9. Зависимость объема элементарной ячейки V щелочноциркониевых фосфатов от параметра потенциала отталкивания A для атомной пары щелочной металл – кислород.



Рис. 3.10. Зависимость параметра потенциала отталкивания *А* для атомной пары щелочной металл – кислород щелочно-циркониевых фосфатов от радиуса щелочного катиона.

делить максимальный радиус примеси в позиции Na1. Предсказан ряд неизвестных энергетических и упругих свойств щелочно-циркониевых фосфатов, некоторые из которых приведены в табл. 3.16. Отметим, что

Упругие константы, ГПа	$LiZr_2(PO_4)_3$	NaZr ₂ (PO ₄) ₃	$KZr_2(PO_4)_3$	$CsZr_2(PO_4)_3$
	70.0	75.2	79.8	65.4
C_{12}	52.9	51.1	52.2	51.2
C_{i3}	30.7	34.6	45.5	59.3
$C_{_{14}}$	-4.5	-4.2	-5.2	-6.1
C_{33}	60.3	63.0	71.2	81.1
$C_{_{44}}$	13.1	20.1	28.5	33.8
Модуль сжатия К (по Фойгту), ГПа	45.8	48.8	56.9	58.2

Таблица 3.16. Предсказанные упругие свойства NZP фосфатов

отрицательное значение упругой константы C_{14} связано, по-видимому, с отсутствием в предложенной потенциальной модели трехчастичных угловых составляющих.

3.2.2. Межатомные потенциалы и структурное моделирование дигидрофосфата калия *КDP*

Дигидрофосфат калия KH_2PO_4 (*KDP*) является одним из важнейших сегнетоэлектриков, имеющих одну ось спонтанной поляризации. Относительная простота получения из низкотемпературных водных растворов кристаллов большого размера, высокое оптическое качество и стойкость к лазерному излучению ставит *KDP* на одно из первых мест при использовании в квантовой электронике и лазерной технике. Хорошо известно, что на физические свойства *KDP* оказывают существенное влияние разнообразные структурные примеси. Для понимания механизма их воздействия на структуру кристалла (рис. 3.11, цветная вклейка) неоднократно делались попытки установления их позиций вхождения.

Проведенный в 1996 г. кристаллохимический анализ [*Ереми*на *Т.А. и др.*, 1996] показал, что структурная полость с координатами (0.25,0.22,0.125) является наиболее благоприятной для возможной локализации примесных ионов, в частности иона Fe^{3+} . Но чисто геометрический анализ не позволил дать количественную оценку искажений структуры *KDP*. Поэтому структурное моделирование методом атомистических потенциалов для определения количественных характеристик изменений в дефектной области в результате внедрения примесных ионов представлялось более перспективным для решения этой задачи. Однако для осуществления расчетов строения разнообразных дефектных областей необходимо было в первую очередь разработать адекватную модель межатомных потенциалов для этой кристаллической структуры.

Для моделирования структуры KDP было выбрано частично ковалентное приближение, как более соответствующее реальному характеру химической связи в соединении. Параметры парных потенциалов межатомного взаимодействия в форме Букингема и Морзе оптимизировались с использованием экспериментальной информации о кристаллической структуре и упругих свойствах соединения при помощи модифицированной версии программы МЕТАРОСЅ. Исключение составили потенциалы парного взаимодействия О-О и О-Н. Параметры потенциала О-О были взяты из работы [Freeman C.M., Catlow C.R.A., 1990] как достаточно хорошо зарекомендовавщие себя при моделировании различных кристаллических структур. Что же касается параметров потенциала водородной связи О-Н, то широко известные в структурном моделировании органических кристаллов и молекул парные потенциалы О-Н в данном случае не могли быть использованы. Это связано с тем, что эффективные заряды атомов О в неорганических кристаллах более высокие, чем в органических молекулах и, значит, степень ионности связи О-Н больше. Поэтому потенциал связи О-Н в *КDP* разрабатывался специально по методике, описанной в [*Ереми*на Т.А. и др., 1998]. На него накладывались следующие требования: аналитическая форма потенциала водородной связи должна обеспечивать отрицательный минимум на характерных для данного соединения расстояниях; энергия должна возрастать с уменьшением расстояния (становясь положительной) и асимптотически возрастать до нуля с ростом межатомного расстояния до бесконечности. Приведенные в табл. 3.17 оптимизированные параметры О-Н потенциала отвечают этим требованиям, однако дисперсионный вклад не позволяет использовать его на расстояниях, меньших 0.65 Å (см. главу 1). Для разработки и тестирования этого парного потенциала авторами была написана служебная программа на алгоритмическом языке FORTRAN.

В качестве стартовой модели для разработки потенциалов использована модель кристалла в чисто ионном приближении (К⁺, H⁺, P⁵⁺, O²⁻). Ее использование привело к неплохому совпадению рассчитанного тензора упругих констант с экспериментальными оценками, а различия экспериментальных и рассчитанных координат для большинства атомов наблюдались только во втором знаке.

Следующим шагом в моделировании структуры был переход от формально ионной модели к модели с парциальными зарядами. Первоначально ковалентная составляющая была наложена на связь Р–О. Исходная степень ионности *f* связи принята равной 40 %, что согла-

Потенциал	А, эВ	ρ, Å	<i>С</i> , эВ·Å ⁶	<i>D</i> , эВ	σ, Å-¹σ	r ₀ , Å	Область действия, Å
K-O	5114.95	0.2734	1.20	0.3545	1.87882	2.80	0-11
P-O	533.96	0.223	3.90	1.4350	2.24216	1.56	0-11
О-Н	8565.1	0.138	5.01	0.1135	3.62	1.24	0-11
0-0	15123.6	0.223	28.43	-	-	-	0-11

Таблица 3.17. Параметры парных потенциалов, использованных при моделировании *KDP* ($Z_{k} = +0.98e, Z_{H} = +0.89e, Z_{p} = +1.80e, Z_{0} = -1.14e$)

суется с зарядовой моделью, используемой в предыдущем параграфе, и с различными независимыми экспериментальными и теоретическими данными для фосфатов (см., например, [Hansen N.K. et al., 1991; Streltsov V.A. et al., 1993; Malavasi G. et al., 2007]). Таким образом, стартовые значения зарядов фосфора и кислорода составили +2.0e u -1.25eсоответственно. На следующем этапе ковалентный вклад был учтен для связей К-О и О-Н. Окончательные значения степеней ионности связей составили: f(K-O) = 98 %; f(H-O) = 89 %; f(P-O) = 36 %. Оптимизированные значения параметров парных потенциалов вида (1.29) использованные при моделировании структуры *KDP*, приведены в табл. 3.17, а результаты моделирования – в табл. 3.18. Как видно из табл. 3.18, в результате оптимизации параметров потенциалов межа-

Сравнение экспериментальной и модельной структуры						
Параметр	Эксперимент [Еремина Т.А. и др., 1996]	Расчет				
<i>a</i> , Å	7.434	7.474				
<i>b</i> , Å	7.434	7.474				
<i>c,</i> Å	6.945	7.073				
<i>V</i> , Å ³	383.91	395.12				
К <i>х, у, z</i>	0.0, 0.0, 0.5	0.0, 0.0, 0.492				
P x, y, z	0.0, 0.0, 0.0	0.0, 0.0, -0.008				
O x, y, z	0.0805, 0.144, 0.1274	0.1009, 0.1255, 0.1073				
O <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.25, 0.144, 0.125	0.2514, 0.1304, 0.1174				
Упругие константы, ГПа: $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{44}, C_{44}$	71.2(14), -5(11), 14.1(14), 57(1), 12.6(4), 6.2(1) [Every A.G., McCurdy A.K., 1992]	85.2, -32.1, 13.6, 61.7, 10.6, 4.9				

Таблица 3.18. Результаты моделирования кристаллической структуры KDP

томного взаимодействия, включая степени ионности связей, получена модельная структура KDP, достаточно хорошо совпадающая с экспериментально наблюдаемой. Параметры элементарной ячейки KDP с заданным набором парных потенциалов воспроизводятся с ошибкой не более 1.8 %, а атомные координаты – не более 2.5 %. Упругие константы кристалла в целом воспроизвелись также хорошо. Исключение составила лишь компонента C_{12} . Справедливости ради заметим, что отрицательные недиагональные элементы тензора упругих констант обычно значительно хуже других констант поддаются удовлетворительному моделированию (и точность их измерения всегда ниже), так что здесь трудно ожидать хорошего совпадения.

Добавочным критерием оценки качества проведенного моделирования и предсказательной возможности оптимизированного набора потенциалов являлась оцененная величина энтальпии образования соединения, которая может быть сопоставлена с экспериментальной или полуэмпирической величиной ΔH_f с помощью выражений (1.14) и (1.15). Отметим, однако, что точность оценки значения энтальпии образования ограничивается недостаточной определенностью исходных потенциалов ионизации атомов в конкретных валентных конфигурациях (см. главу 2), что неизбежно приводит к дополнительным ошибкам, влияющим на конечный результат, и ошибка в несколько эВ (несколько сотен кДж/моль) может считаться вполне допустимой. В данном случае энтальпия образования KDP определялась из оптимального значения структурной энергии соединения введением поправки на энергию переноса заряда для всех атомов с помощью программы VALUES по методике, изложенной в главе 2. Отметим, что принятый в расчете заряд кислорода –1.14е находится вблизи экспериментального значения сродства кислорода к первому электрону, что повышает точность определения F методом экстраполяции по программе VALUES.

Ионизация атома Р в (3*p*2*s*) валентном состоянии рассчитывалась по методике 2 и *EEM*-методике 3 (глава 2). В первом случае энергия переноса заряда ΔE составила 29.436, а во втором $\Delta E = 29.652$ эВ. В дальнейших расчетах использовалось первое значение. Для сопоставления с термохимической величиной ΔH_{KDP} использовались стандартизированные величины энтальпий атомизации химических элементов $\Delta H_{ar}(H) = 2.256$ эВ (218 кДж), $\Delta H_{ar}(P) = 3.254$ зВ (314 кДж), $\Delta H_{ar}(O)$ = 2.560 зВ (247 кДж), $\Delta H_{ar}(K) = 0.954$ зВ(92 кДж) [*Eфимов A.M. и dp.*(1983]. Итоговое рассчитанное значение $\Delta H_f = -1259$ кДж качественно согласуется с известной термохимической оценкой -1553 кДж [*Глушко В.П. (ред.)*, 1981]. Это дополнительно свидетельствует о достаточной корректности разработанного набора парных потенциалов, что сделало возможным применить его в дальнейших расчетах дефектных областей структуры *KDP* (см. главу 4).

3.2.3. Особенности разработки потенциальной модели и структурного моделирования соединений, содержащих органические комплексы на примере бифталата калия $C_8H_5O_4K$

Один из известнейших нелинейно-оптических кристаллов бифталат калия $C_8H_5O_4K$ (*БФК*) содержит в своей кристаллической структуре как органический комплекс $C_8H_5O_4$, так и неорганический ион К (рис. 3.12, цветная вклейка). В связи с этим роль кулоновского взаимодействия достаточно велика по сравнению с чисто органическими соединениями. Следовательно, использование межатомных потенциалов, разработанных для органических кристаллов, не приводит (и не может привести) к удовлетворительному воспроизведению кристаллической структуры. С другой стороны, очевидно, что ион калия в структуре $F\Phi K$ не несет на себе полный заряд +1, а находится в некотором промежуточном состоянии, и использование известных из моделирования структур неорганических соединений потенциалов парного взаимодействия K⁺-O²⁻ также может не привести к положительному результату, поскольку они разрабатывались для соединений, где заряд К равен или близок к его формальной величине +1. Необходимо также отметить экспериментально наблюдаемую жесткость фталатного комплекса C₆H₅O₄, что, по-видимому, нужно учитывать при выборе модели потенциалов. Все это приводит к тому, что при структурном моделировании БФК большинство межатомных потенциалов, как, впрочем, и сама модель, должны разрабатываться конкретно именно для данного соединения. Кроме того, успешное моделирование кристаллической структуры этого соединения возможно лишь при использовании дополнительных уточняющих потенциалов межатомного взаимодействия внутри углеводородного кольца, а именно трехчастичных угловых вкладов и четырехчастичных потенциалов кручения связи (см. табл. 1.1). Их введение позволяет передать экспериментально наблюдаемую конформацию фталатного комплекса и провести имитацию строгой направленности химических связей в молекуле. Отметим также, что при таком моделировании необходимо использовать потенциалы межатомного взаимодействия двух принципиально различных типов: межмолекулярного (действующего между атомами, принадлежащими различным фиксированным группировкам: ММ в табл. 3.19) и внутримолекулярного (действующего только внутри одной группировки или молекулы: ВМ в табл. 3.19). Естественно, структурное

Потенциал Борна– Майера	А, эВ	ρ, Å	<i>С</i> , эВ∙ Å ⁶	Область действия, Å	Тип
К-О	1083.4	0.252	0	0-8.0	MM
Потенциал Морзе	<i>D</i> , эВ	σ, Å-1	r ₀ , Å	Область действия, Å	Тип
C1-C1	6.2888	2.06	1.40	0-2.0	BM
C1 – C2	6.2888	2.06	1.50	0-2.0	BM
H-C1	6.2888	2.06	1.04	0 - 1.3	BM
C2 – O	6.2888	2.06	1.26	0-1.6	BM
H – O	6.2888	2.06	0.79	0-1.1	BM
0-0	6.2888	2.06	2.25	0 - 2.8	BM
Трехчастичный потен- циал	<i>К</i> , эВ/рад ²	Θ ₀ , градусы		Область действия, Å	Тип
C1 – C1 -C1	6.32	120.0		1.60, 1.60, 1.60	BM
C1 – C1 -C2	6.32	120.0		1.60, 1.60, 1.60	BM
C1 – H -C1	6.32	120.0		1.60, 1.60, 1.60	BM
C2 - O - O	6.32	124.2		1.50, 1.50, 1.50	BM
Потенциал кручения	К, эВ	ф, градусы (<i>n</i> = -2)		Область действия, Å	Тип
C1-C1-C2-O	0.43	0.1		1.5, 1.6, 1.4	BM

Таблица 3.19. Параметры потенциалов, использованных при моделировании БФК

моделирование *БФК* осуществлялось в рамках частично ковалентного приближения, что предопределяется самим характером соединения. Для оценки зарядов атомов использовалась *EEM*-процедура выравнивания элекгроотрицательностей [*Mortier W.J.*, 1987], реализованная в программе GULP, причем для атома калия, отсутствующего в стандартном *EEM*-наборе, потребовалось дополнительное введение данных по потенциалам ионизации. Расчет выявил две группы атомов углерода, несущих близкий заряд (C1 «в кольце» и C2 «на усах», см. рис. 3.12 и 3.13). С целью упрощения модели заряды атомов углерода в каждой группе, а также заряды кислородов и протонов были усреднены. Такое усреднение было оправданно, так как по результатам *EEM*-процедуры их значения для конкретных атомов в молекуле крайне незначительно отличались друг от друга. Таким образом, при моделировании кристалла *БФК* использованы следующие атомные заряды: $Z_{\rm K} = +0.38e$, $Z_{\rm C1}$ («в кольце») = 0.00e, $Z_{\rm C2}$ («на усах») = +0.32e, $Z_{\rm O} = -0.38e$, $Z_{\rm H} = +0.10e$.

При моделировании $Б\Phi K$, помимо кулоновского взаимодействия, использовались потенциалы Морзе и Букингема, а также угловые трехчастичные гармонические потенциалы и потенциалы кручения. Предварительные расчеты показали, что внутри молекулы силы ковалентного взаимодействия, описываемые потенциалом Морзе, различаются для различных пар атомов крайне незначительно, и в целях упрощения модели значения параметров о и D в парных потенциалах Морзе были усреднены практически без потери точности расчета. Принципиально важным и индивидуальным значением для каждого парного потенциала Морзе являлось значение стандартного межатомного расстояния r_0 , которое оптимизировалось для каждой пары атомов отдельно. Аналогичная процедура применялась и для трехчастичных потенциалов – жесткость гармонической пружины для всех троек атомов была усреднена, тогда как оптимальный валентный угол подбирался индивидуально.

Общая схема разработанной модели межатомных взаимодействий приведена на рис. 3.13. Все независимые параметры межатомных потенциалов были получены процедурой оптимизации с использованием экспериментальных параметров элементарной ячейки и координат атомов в структуре по программе GULP (PC Pentium II-233 время счета 27 часов). Конечные оптимизированные параметры потенциалов межатомных взаимодействий приведены в табл. 3.19, а результаты моделирования кристаллической структуры и некоторых свойств соединения – в табл. 3.20.



Рис. 3.13. Общая схема модели межатомных взаимодействий для моделирования $\mathcal{F}\Phi K$. Штрихпунктир – межмолекулярные взаимодействия К-О, \leftrightarrow – внутримолекулярные потенциалы Морзе, α – внутримолекулярный трехчастичный потенциал, φ – внутримолекулярный потенциал кручения.

Сравнение экспериментальной и модельной структуры						
Параметр		Эксперимент	<u> </u>	Расчет	Δ(%)	
1		2	3		4	
Объем ячейки (Å ³)		832.65	836.97		4.32 (0.52 %)	
<i>a</i> , Å		9.641		9.648	0.007 (0.08 %)	
<i>b,</i> Å		13.330		13.361	0.031 (0.23 %)	
<i>c</i> , Å		6.479	6.493		0.014 (0.21 %)	
K x, y, z		0.599, 0.961, 0.250	0.59	7, 0.967, 0.250	0.002, 0.006, 0	
C2 x, y, z		0.178 0.782 0.508	0.17	78 0.782 0.520	0.000, 0.000 0.012	
O x, y, z		0.299, 0.737, 0.522	0.29	8, 0.737, 0.519	0.000, 0.000, 0.003	
O x, y, z		0.161, 0.872, 0.520	0.16	0, 0.872, 0.520	0.001, 0.000, 0.000	
C2 x, y, z		0.932, 0.843, 0.264	0.93	2, 0.843, 0.264	0.000, 0.000, 0.000	
O <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>		0.855, 0.907, 0.345	0.85	5, 0.907, 0.346	0.000, 0.000, 0.001	
O x, y, z		0.000, 0.856, 0.099	0.00	0, 0.855, 0.098	0.000, 0.001, 0.000	
C1 x, y, z		0.059, 0.711, 0.478	0.059, 0.711, 0.479		0.000, 0.000, 0.001	
C1 x, y, z		0.063, 0.615, 0.566	0.063, 0.615, 0.565		0.000, 0.000, 0.001	
C1 x, y, z		0.953, 0.549, 0.540	0.953, 0.549, 0.539		0.000, 0.000, 0.001	
C1 x, y, z		0.837, 0.579, 0.429	0.837, 0.580, 0.429		0.000, 0.001, 0.000	
C1 x, y, z		0.831, 0.675, 0.344	0.831, 0.675, 0.344		0.000, 0.000, 0.000	
C1 x, y, z		0.942, 0.741, 0.366	0.942, 0.741, 0.366		0.000, 0.000 0.000	
H <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>		0.368, 0.769, 0.525	0.368, 0.769, 0.527		0.000, 0.000, 0.002	
H x, y, z		0.146, 0.598, 0.660	0.146, 0.597, 0.660		0.000, 0.001, 0.000	
H x, y, z		0.961, 0.481, 0.600	0.960, 0.480, 0.603		0.001, 0.001, 0.003	
H x, y, z	H x, y, z		0.759, 0.530, 0.402 0.001		0.001, 0.001, 0.005	
H x, y, z	H x, y, z		0.751, 0.696, 0.244 0.000, 0.000		0.000, 0.000, 0.001	
]	Межат	омные расстояния в	струк	гуре БФК (0-3 /	Å)	
Пара атомов	Пара атомов Эксперимент			Расчет		
K-O, Å	2.649	, 2.761, 2.793, 2.822, 2	2.891	91 2.687, 2.736, 2.786, 2.839, 2.864		
C2-O, Å	1.213, 1.316			1.228, 1.300		
C2-C1, Å	C2-C1, Å			1.520		
C2-O, Å	C2-O, Å 1		1.246, 1.270		1.259, 1.269	
C2-C1, Å		1.509		1.510		
C1-C1, Å	C1-C1, Å 1.399, 1.403			1.398, 1.408		

Таблица 3.20. Результаты моделирования кристаллической структуры и свойств *БФК*
C1-C2, Å	1.497	1.520	
C1-C1, Å	1.393, 1.399	1.392, 1.398	
C1-H, Å	1.031	1.038	
C1-C1, Å	1.388, 1.393	1.386, 1.396	
C1-H, Å	0.990	1.012	
C1-C1, Å	1.389, 1.397	1.386, 1.394	
С1-Н, Å	0.993	1.016	
C1-C1, Å	1.388, 1.389	1.394, 1.398	
C1-H, Å	1.051	1.044	
C1-C1, Å	1.397, 1.403	1.398, 1.408	
C1-C2, Å	1.509	1.510	
O-H, Å	0.794	0.798	
	Рассчитанны	е свойства БФК	
Структурная эне	ргия Е, эВ (на ячейку)	-466.33	
Упругие конст	анты, 10 ¹¹ Дин/см ² :	0.202, -0.220, 0.059, -0.586, 0.004, 0.257,	
$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}$	$, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$	0.227, 0.146, 0.418	
Статические диэл ты а	ектрические констан- ε ₁₁ , ε ₂₂ , ε ₃₃	0.815, 0.758, 1.105	

Окончание таблицы 3.20

Как видно из табл. 3.20, использование такого оптимизированного набора потенциалов позволило превосходно воспроизвести структуру $\mathcal{F}\Phi K$: максимальные расхождения в параметрах элементарной ячейки составили всего 0.23 %, а атомные координаты отличались от экспериментальных значений не более чем на 0.012 Å (для одного из атомов C2, а в среднем – 0.001 Å. Такое качество моделирования позволяет рекомендовать этот набор потенциалов для дальнейших расчетов этого соединения, например для локализации позиций примесных ионов в кристаллической структуре $\mathcal{F}\Phi K$, а также для расчета их влияния на морфологию кристаллов.

3.3. ЗАРЯДОВАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ В СТРУКТУРНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ

Как показали многочисленные исследования [Catti M., 1986; Catlow C.R.A., Price G.D., 1990; Урусов В.С., 1994; Урусов В.С. и др., 1994], несмотря на ряд существенных преимуществ модели с парциальны-

ми зарядами, рассчитанная с помощью такого частично-ковалентного приближения структурная энергия не может быть непосредственно поставлена в соответствие с термохимическими экспериментальными данными. Пути решения этой проблемы и детали пересчета структурной энергии в энергию атомизации, описание процедуры поиска минимума энергии атомизации при структурном моделировании неорганических соединений изложены в главе 2. В этом параграфе предсказательные возможности методики демонстрируются на примере структурного моделирования некоторых простых и сложных оксидов, у катионов которых происходит смешивание двух или даже трех различных электронных уровней в валентной оболочке.

3.3.1. Минимизация энергии атомизации кварца, корунда и стишовита

В качестве объектов исследования для отработки методики минимизации энергии атомизации в работе [*Урусов В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н.*, 1999] были выбраны следующие соединения кремния и алюминия: α -кварц Si^{IV}O₂, стипювит Si^{VI}O₂ (использовалась s^2p^2 основная валентная конфигурация атома Si) и корунд Al₂O₃ (использовалась sp^2 конфигурация Al). Предполагалось, что валентные конфигурации для Si^{IV} описываются тетраэдрической гибридизацией типа sp^3 . Для Si^{VI} она непригодна и исходная валентная конфигурация ближе к s^2p^2 , для Al – к sp^2 . Для структурного моделирования была выбрана модель парных потенциалов с введением квадратичных весовых функций для потенциалов Букингема и Морзе (2.4). Для взаимодействий анион–анион никаких весовых функций для отталкивания не вводилось. В случае тетраэдрической координации катиона учитывался дополнительный вклад углового трехчастичного гармонического потенциала O-Si-O (см. табл. 1.1). В табл. 3.21 приведены стартовые величины A^0 и D^0 парных потенциалов, соответствующие предельным случаям (f = 1 и f = 0).

Выбор параметров потенциала для конкретных соединений осуществлялся следующим образом: ρ и $\sigma = 1/2\rho$ определялись из первых потенциалов ионизации атомов [Urusov V.S., 1995], но для кварца потребовалось эмпирическое уточнение этих параметров; величина C_{ij} рассчитывалась по формуле Лондона с учетом оценки поляризуемостей частично ионизированных атомов; величина r_0 определялась как среднее расстояние катион–анион для данного координационного числа. Параметры D_0 , имеющие смысл энергии разрыва ковалентных связей, были получены из данных по энергиям атомизации простых веществ [Sanderson R.T., 1960] с учетом энергии валентного состояния и с последующим уточнением в ходе моделирования по програм-

ме METAPOCS [Parker S.C., 1983; Parker S.C. et al., 1984], адаптированной авторами для персональной ЭВМ [Урусов В.С. $u \, dp$., 1994]. Полная энергия сцепления структуры определялась как сумма всех парных взаимодействий и энергий переноса заряда для анионов и катионов, т.е. являлась функцией как степени ионности связи f, так и структурных параметров (координат атомов и параметров элементарной ячейки). Для кварца, корунда и стишовита параметры потенциала межатомного взаимодействия оптимизировались при моделировании кристаллической структуры, упругих свойств и энергии атомизации. В процессе оптимизации участвовали структура и свойства модели при зарядах, соответствующих минимуму энергии атомизации при данном потенциале. Параметры парных потенциалов, использованных при моделировании, приведены в табл. 3.21.

Оказалось, что структуру кварца можно удовлетворительно воспроизвести лишь в очень узком интервале степеней ионности $f = 50 \pm 6\%$ (рис. 3.14, *a*, цветная вклейка), в то время как структура стишовита воспроизводима при степенях ионности приблизительно от 45 до 70 % (рис. 3.15, *a*, цветная вклейка). Структура корунда может быть с успехом рассчитана в пределах $f = 60 \pm 15\%$ (рис. 3.16, *a*, цветная вклейка). Наилучшие результаты оптимизации достигались при алгоритмах учета энергии переноса заряда по модели 2 и *EEM*-модели 3 (см. главу 2), которые давали очень схожие результаты. Оптимальные величины атомных зарядов, соответствующие минимумам на кривых зависимости энергии

Парные потенциалы					
Параметры потенциала	Si ^{IV} -O	Si ^{vi} -O	A	-0	0-0
<i>А</i> ⁰ , эВ	5708.4	2173.4	148	31.1	15123.6
$ ho, { m \AA}$	0.24	0.283	0.3	302	0.223
σ , Å ⁻¹	2.0833	1.7668	1.6556 -		-
C , э $\mathbf{B}\cdot\mathbf{\mathring{A}}^{6}$	12.8	12.8	11.5 28.43		28.43
$D^0,$ \mathfrak{B}	3.590	2.371	1.974 -		-
r ^o , Å	1.624	1.774	1.907 -		-
Трех	Трехчастичные потенциалы				
O-Si ^{IV} -O Si ^{IV} -O			v-O-Si ^{IV}		
<i>К</i> , эВ/рад ²	2.1				1.0
$ heta_{_0}$, градусы	1	109.47		1	39.50

Таблица 3.21. Стартовые значения параметров потенциалов в модели с учетом ковалентных взаимодействий

атомизации от степени ионности связи (рис. 3.15, a - 3.17, a) равны: $Z(Si^{IV}) = +1.92e$, Z(O) = -0.96e для кварца; $Z(Si^{VI}) = +2.04e$, Z(O) = -1.02e для стишовита и Z(AI) = +1.86e, Z(O) = -1.24e для корунда.

Обратим внимание на то, что структура α -кварца в принципе воспроизводится лишь при степени ионности менее 0.71; а при более высокой ионности устойчив уже β -кварц. В литературе высказывались противоречивые суждения относительно природы α - β -превращения в кварце. Наши расчеты свидетельствуют в пользу того, что при превращении скачком меняется объем элементарной ячейки (рис. 3.14, *a*), следовательно, этот фазовый переход относится к I роду. Из рис. 3.14, *б* видно, что это происходит за счет скачка угла Si-O-Si без заметного изменения энергии атомизации. Вычисленные оптимальные значения межатомных расстояний и валентных углов в структуре α -кварца в сравнении с экспериментальной информацией приведены в табл. 3.22; другие предсказанные структурные и энергетические параметры кристаллов приведены в табл. 3.23 также в сравнении с экспериментом и результатами более ранних структурных моделирований.

Отметим, что в точке перехода α -кварц $\leftrightarrow \beta$ -кварц происходит резкое изменение упругих констант, причем β -кварц значительно менее сжимаем, чем α -кварц. Подобное изменение упругих свойств кварца согласуется с экспериментом [*Hearmon R. Landolt-Bornstein*, 1969]. Зависимости упругих констант кварца, корунда и стишовита от параметра ионности связи приведены на рис. 3.14, *в*-3.16, *в*. В табл. 3.24 приведены значения упругих констант минералов, соответствующие

	«Оболочечная» модель [Sanders M.J et al., 1984]	Модель с оптимизацией зарядов	Эксперимент [Will G. et al., 1988]
Si-O1, Å	1.6027	1.5907	1.6054
Si-O2, Å	1.6121	1.5932	1.6109
Si-Si, Å	3.0379	3.0440	3.0565
Si-O-Si, град.	141.81	145.92	143.72
	110.47	113.85	108.95
	109.76	108.19	110.45
O-Si-O,	108.36	108.25	108.76
· putt.	110.12	110.09	109.51

1				
		Кварц		
	Оболочечная модель [Sanders M.J et al., 1984]	[Urusov V.S., Eremin N.N., 1997]	Оптимизация зарядов	Эксперимент [Will G. et al., 1988]
a _{0.} Å	4.8760	5.112	4.8928	4.91239
c ₀ , Å	5.3613	5.612	5.3542	5.40385
$V_{0}, Å^{3}$	110.39	127.01	111.01	112.933
<i>x</i> (Si)	0.4634	0.449	0.4634	0.4701
<i>x</i> (O)	0.4161	0.431	0.4240	0.4139
y (O)	0.2798	0.285	0.2756	0.2674
<i>z</i> (0)	0.2216	0.221	0.2139	0.2144
 Е _{аг} , эВ	-	-15.60	-18.96	-19.47
Стишовит				
	Оболочечная модель [Sanders M.J et al., 1984]	[Urusov V.S., Eremin N.N., 1997]*	Оптимизация зарядов	Эксперимент [Ross N.L. et al., 1990]
a _{0.} Å	3.9685	4.1801	4.1455	4.1801
c ₀ , Å	2.8430	2.6678	2.6936	2.6678
V_{o} , Å ³	44.77	46.615	46.29	46.615
x (0)	0.3107	0.302	0.3011	0.3067
Е _{ат} , эВ	-	-15.41 -18.62		-18.92
		Корунд		
	Оболочечная мо- дель [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985]	[Urusov V.S., Eremin N.N., 1997]*	Оптимизация зарядов	Эксперимент [Cox D.E., et al., 1980]
a, Å	4.8212	4.807	4.7745	4.7570
c ₀ , Å	12.6747	13.011	12.8261	12.9877
V_{0} , Å ³	255.14	260.37	253.21	254.52
z(Al)	0.3595	0.3577	0.35241	0.35220
x (O)	0.2936	0.3004	0.30181	0.30627
<i>Е</i> ", эВ	-	-29.41	-31.69	-31.73

Таблица 3.23. Предсказанные структурные и энергетические параметры кристаллов

* – моделирование с фиксированными параметрами элементарной ячейки.

		Кварц		
	Оболочечная модель [Sanders M.J et al., 1984]	[Urusov V.S., Eremin N.N., 1997]	Оптимизация зарядов	Эксперимент [Хантингтон Г., 1961]
<i>C</i> ₁₁	95.6	163.2	82.3	86.0
C ₃₃	106.3	171.0	83.0	105.75
C	47.2	122.5	42.8	58.20
C ₆₆	38.8	54.2	33.7	39.3
C ₁₂	18.0	100.3	14.8	7.40
C ₁₃	16.5	79.3	8.0	11.91
C ₁₄	-16.7	-17.4	-16.2	-18.04
		Стишовит		
	Оболочечная модель [<i>Sanders</i> <i>M.J et al.</i> , 1984]	[Urusov V.S., Eremin N.N., 1995]	Оптимизация зарядов	Эксперимент [Weidner D.J. et al., 1982]
C ₁₁	393	602	545	453
C	890	761	685	776
C44	156	212	221	252
C ₆₆	363	237	302	302
C ₁₂	360	241	320	211
C	391	223	224	203
		Корунд		
	Оболочечная мо- дель [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985]	[Urusov V.S., Eremin N.N., 1997]*	Оптимизация зарядов	Эксперимент [Берч Фр., 1969]
<i>C</i> ₁₁	631	438	480.2	492
C ₃₃	490	497	424.2	492
C ₄₄	152	161.5	166.3	146.8
C ₆₆	172	201.6	137.4	111.8
C ₁₂	286	196.4	205.3	168.4
C ₁₃	201	141.7	200.7	116.4
C14	43.7	11.2	-0.15	-23.4

Таблица 3.24. Упругие константы кварца, стишовита и корунда, ГПа

минимуму энергии атомизации. Можно видеть, что они, как правило, лучше согласуются с опытом, чем данные предыдущей модели авторов [Urusov V.S., Eremin N.N., 1995, 1997] или с моделями других авторов, использующих ионное приближение с поляризацией кислородов («оболочечные модели») [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985; Sanders M.J et al., 1984]. Следует обратить внимание на поведение упругих констант кварца (рис. 3.15, в), которые испытывают разрыв при $f \approx 0.71$ при переходе к структуре β-кварца. Вообще же оптимальные значения упругих констант α -кварца в целом отвечают минимальным значени-ям на кривых $C_{u}(f)$.

Как видно из представленных данных, модель с варьированием парциальных зарядов атомов и оптимизированной процедурой учета энергии переноса заряда в большинстве случаев дает лучшие результаты по сравнению с предыдущими работами авторов [Urusov V.S., Eremin N.N., 1995, 1997] и оболочечной моделью, использующей статическую поляризацию электронных оболочек и учитывающей (в неявном виде) эффективную ковалентную составляющую химической связи [Sanders M.J. et al., 1984; Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985]. В целом лучше, чем для оболочечной модели, наблюдается совпадение результатов расчета структурных характеристик кристаллов с опытом. Особенно убедительно преимущества модели с варьируемыми зарядами проявляются в предсказании энергии атомизации кристалла, которая при оптимальных зарядах атомов оказывается весьма близкой к эксперименту (см. табл. 3.23). Неплохо предсказывается и энтальпия перехода кварц–стишовит (расчет – 0.34 эВ, эксперимент – 0.51 эВ).

3.3.2. Минимизация энергии атомизации кианита

Одним из критериев разумности и эффективности моделей межатомных потенциалов с варьируемыми атомными зарядами является их предсказательная способность и трансферабельность (переносимость для моделирования схожих структур). Для проверки этой гипотезы было осуществлено структурное моделирование кианита Al_2SiO_5 с использованием разработанных в предыдущем параграфе наборов потенциалов (табл. 3.21), с варьированием зарядов одновременно на атомах Si и Al. Полученные для параметров ячейки, координат атомов и энергии сцепления результаты показывают превосходное согласие с экспериментом (табл. 3.25). Вычисленные упругие константы кианита сопоставляются в табл. 3.26 с результатами других теоретических предсказаний [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985; Sanders M.J. et al., 1984; Winkler B. et al., 1991]. Отметим, что на момент проведения всех этих расчетов упругие свойства кианита экспериментально еще не изуча-

[Lewis G.V., Catlow [Winkler] Эксперимент Оптимизания [Winter J.K., Ghose S., C.R.A., 1985: *B. et al.*. зарядов Sanders M.J. 1991] 19791 et al., 1984] Параметры элементарной ячейки аÅ 6.9425 6.976 7.0293 7.1192 b. Å 7.9326 7.829 7.8281 7.8473 *c*. Å 5.7052 5.589 5.5885 5.5724 $\alpha \Box \Box$, ° 89.977 90.887 90.55 91.152 β,° 101.37 101.579 101.082 101.121 $\gamma \Box \Box, \circ$ 106 006 105 989 106.16 105.871 V_{0} 44.15 44 44 43.16 43.58 см³/моль Атомные координаты *x** v^* z* x v z x v z A11 0.3463 0.7028 0.4634 0.3342 0.7054 0.4604 0.3258 0.7075 0.4583 0.6989 0.9511 A12 0.2875 0.6959 0.9481 0.2989 0.2974 0.6994 0.9509 0.0961 0.6278 0.3826 0.6377 0.0988 0.3857 0.6405 A13 0.3757 0.1004 0.9199 0.1650 0.1122 A14 0.1278 0.9318 0.1815 0.1109 0.9172 0.1650 Si1 0.2959 0.0562 0.7200 0.2959 0.0605 0.7114 0.2965 0.0658 0.7068 Si2 0.2808 0.1702 0.3349 0.1817 0.2914 0.3359 0.2894 0.3313 0.1888 01 0.1019 0.1479 0.1134 0.1121 0.1528 0.1221 0.1090 0.1462 0.1295 02 0.1351 0.6991 0.1970 0.1220 0.6832 0.1832 0.1212 0.6850 0.1802 03 0.2641 0.4568 0.9447 0.2732 0.4525 0.9542 0.2723 0.4529 0.9554 04 0.2832 0.9314 0.9431 0.2803 0.9358 0.9325 0.2832 0.9367 0.9357 05 0.1057 0.1465 0.6744 0.1128 0.1477 0.6721 0.1097 0.1522 0.6672 0.6318 0.1222 0.6320 06 0.1337 0.6232 0.6354 0.1209 0.6318 0.6393 0.4421 07 0.2765 0.4144 0.2803 0.4467 0.4182 0.2818 0.4446 0.4279 08 0.2948 0.9435 0.4818 0.2884 0.9423 0.4735 0.2921 0.9480 0.4680 09 0.4953 0.2777 0.2314 0.4955 0.2802 0.2376 0.5010 0.2749 0.2442 0.7656 0.4976 0.2219 0.7584 O10 0.5003 0.2278 0.4993 0.2289 0.7542 Е,, эВ -40.63* -50.96 -51.27

Таблица 3.25. Результаты моделирования кристаллической структуры кианита

* Данные [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985; Sanders M.J. et al., 1984].

	Оболочечная модель [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985; Sanders M.J. et al., 1984]					
	C _{ii}	C _{i2}	C _{i3}	C ₁₄	C _{is}	C ₁₆
	333.1	105.7	122.3	-5.6	2.8	9.8
C_{2j}		446.9	163.6	-35.1	-11.0	21.5
C _{3j}	-		451.4	-38.3	-22.6	13.8
C _{4j}				163.5	4.0	-17.5
C _{sj}					91.7	-14.6
C _{6j}						61.9
		[Wini	kler B. et al.,	1991]		
	C _{il}	C ₁₂	C _{i3}	C _{i4}	C _{i5}	C ₁₆
C _{1j}	379					
C _{2j}		439				
C _{3j}			503			
C _{4j}				211		
					105	
C _{6j}						102
		Опті	имизация зар	оядов		•
	C _{il}	C ₁₂	C _{i3}	<i>C</i> _{<i>i</i>4}	C _{is}	C ₁₆
C_{ij}	348.1	102.9	136.9	-0.7	-1.8	1.9
C_{2j}		380.3	107.8	-17.0	0.2	6.0
$C_{_{3j}}$			368.2	-12.2	2.1	2.0
C _{4j}				130.2	1.5	-8.5
C _{sj}					110.4	-4.6
C _{6j}						82.6

Таблица 3.26. Упругие константы кианита, ГПа

лись. Однако в 1997 г. в работе [Yang H. et al., 1997] сжимаемость кианита была изучена до давления 4.5 ГПа. Экспериментальная величина модуля всестороннего сжатия $K_{_{3ксп}}$, равная 193(1) Гпа, находится в очень хорошем согласии с предсказанной по оптимальной модели $K_{_{расч}} = 191$ ГПа.

На рис. 3.17 показано положение изолиний энергии атомизации кианита Al_2SiO_5 в координатах переменных значений степеней ионности связей Al-O и Si-O. Обратим внимание на то, что оптимальные (отвечающие минимуму энергии сцепления) значения f(Al-O) и f(Si-O) близко совпадают с соответствующими значениями для корунда и кварца, а значение эффективного заряда кислорода (-1.15*e*) является промежуточным между его зарядами в корунде (-1.24*e*) и кварце (-0.96*e*). Величина эффективного заряда Al (+1.83*e*) крайне незначительно отличается от заряда Al в корунде (+1.86*e*). Кроме того, нужно отметить чрезвычайно близкое совпадение рассчитанного (-50.96 эВ) и экспериментального (-51.27 эВ) значений энергии атомизации кианита.

3.3.3. Минимизация энергии атомизации малаяита CaSnOSiO

Малаяит CaSnOSiO₄ относится к силикатам, содержащим изолированные SiO₄-группировки с добавочными анионами (группа титанита). Этот редкий минерал был открыт в 1965 г. в Малайзии [*Alexander J.B.*, *Flinter B.H.*, 1965]. Впоследствии [*Takenouchi S.*, 1971] было обнару-



Рис. 3.17. Энергия атомизации E_{ar} (эВ) кианита Al_2SiO_5 как функция параметров ионности *f* связей Si-O и Al-O.

жено, что при повышенных температурах минерал образует твердый раствор с изоструктурным высокотемпературным титанитом (сфеном) CaTiOSiO₄. В отличие от низкотемпературной модификации титанита, в структуре малаяита атомы олова при комнатной температуре находятся в центре SnO₆-октаэдров, что обусловливает кристаллизацию в пространственной группе A2/a [Eppler R.A., 1976; Higgins J.B., Ribbe P.H., 1977]. Фрагмент кристаллической структуры малаяита изображен на рис. 3.18 (цветная вклейка).

В работе [Groat L.A. Kek S., Bismayer U et al., 1996] проведено комплексное исследование природных образцов малаяита с помощью рамановской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и различных рентгеновских методов (порошковой дифрактометрии и синхротронного излучения для монокристаллов). Это позволило получить дополнительную информацию о его структуре и кристаллохимии. В работе авторов [Еремин Н.Н. и др., 2002] синтетические образцы малаяита исследовались прецизионными рентгеновскими и мёссбауэровскими методами, а также при помощи атомистического компьютерного моделирования.

Моделирование малаяита осуществлялось в частично ковалентном приближении методом минимизации энергии атомизации с использованием программы METAPOCS [Price G.D., Parker S.C., 1984]. Такое моделирование представляло самостоятельный интерес, так как упругие и диэлектрические свойства минерала экспериментально не исследовались. Для структурного моделирования малаяита была выбрана модель парных потенциалов с введением квадратичных весовых функций для потенциалов Букингема и Морзе (2.4). Потенциалы связей Sn-O и Si-O с варьируемой степенью ионности разработаны ранее и опробовались в работах [Urusov V.S., Eremin N.N., 1996; Еремин Н.Н., 1996] для моделирования кварца и касситерита. Потенциалы парного взаимодействия Са-О и О-О заимствованы из работы [Freeman C.M., Catlow C.R.A., 1990]. С целью оценки зарядов атомов Sn и Si проведен ряд расчетов с использованием квадратичных весовых функций для потенциалов Букингема и Морзе. Два параметра потенциалов отталкивания ρ и σ были связаны между собой известным выражением (1.25). С целью уменьшения числа расчетов для зарядов атомов введены физически разумные ограничения: заряд олова изменялся от +2.6 до +4.0, а заряд кремния - от +1.4 до +4.0 (для олова нижняя граница соответствует оценке заряда катиона в SnO_2 , а для кремния – в α -кварце). В этих пределах проведено 64 модельных расчета для разных сочетаний эффективных зарядов Si и Sn. Учитывая тот факт, что связь Са-О носит сильно выраженный ионный характер, заряд кальция во всех случаях принимался равным +2.0. Заряд кислорода вычислялся

из условия электронейтральности элементарной ячейки. Для каждого набора зарядов атомов проводилось моделирование структуры с поиском минимума структурной энергии $E_{\rm стр}$. На ее основе рассчитывалась энергия атомизации E с учетом поправки на энергию переноса заряда от катионов к анионам ΔE , которая определялась для каждого набора зарядов атомов по программе VALUES. Заряды, отвечающие минимуму энергии атомизации, были приняты за «оптимальные». Для более точной оценки оптимального набора зарядов проведено еще 36 моделирований, в которых заряд атома олова изменялся от +3.0 до +3.4e, а заряд кремния – от +2.2 до +2.6e.

Для предсказания значений высокочастотных диэлектрических констант применяли оболочечную модель для учета поляризации атомов олова и кислорода, а также трехчастичное взаимодействие O-Si-O. Параметры гармонических потенциалов для Sn и O были взяты из работы [*Freeman C.M., Catlow C.R.A.,* 1990], а трехчастичного потенциала O-Si-O – из [*Post J.E., Burnham C.W.,* 1986]. Параметры парных потенциалов различного вида для ионной, оболочечной и «оптимальной» моделей приведены в табл. 3.27.

В табл. 3.28 приведены предсказанные атомные координаты CaSnOSiO₄ в сравнении с экспериментальными данными [*Еремин Н.Н.* и др., 2002]. Объектом рентгеноструктурного уточнения был беспримесный синтетический образец, полученный методом гидротермального синтеза в работе [*Ходаковский И.Л. и др.*, 1982] и обкатанный в сферу радиуса 0.12 мм. Рентгеновский эксперимент осуществлялся на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Синтекс» *P*1.

Так как координаты атомов, полученные в рамках различных теоретических моделей, отличаются друг от друга незначительно, то в табл. 3.29 проведено сравнение экспериментальных межатомных расстояний только с вычисленными данными по оболочечной модели. Рассчитанные компоненты тензора упругих и диэлектрических констант, а также величины структурной энергии $E_{\rm стр}$ и энергии атомизации малаяита E приведены в табл. 3.30. Из анализа табл. 3.28 и 3.29 видно, что кристаллическая структура малаяита воспроизвелась успешно при использовании любой из трех моделей. Атомы Si, Sn, Ca и O1 находятся практически точно в позициях, определенных экспериментально. Для атомов O2 и O3, находящихся в общих положениях, отклонения от экспериментальных позиций также невелики и не превышают 0.2–0.3Å. Использование в оболочечной модели потенциала «остов»—«оболочка» для атомов Sn и O позволило оценить высокочастотные диэлектрические константы $\varepsilon_{ij}^{\infty}$ малаяита. Однако учет поляризации лишь для катионов олова привел к некоторому занижению этих констант, что следует из сравнения экспериментальных

Параматри	Модель					
параметры	ионная	оболочечная	оптимальная			
$q(\mathrm{Sn}), e$	4.00	2.42	3.20			
<i>q</i> (Ca), <i>e</i>	2.00	2.00	2.00			
q(Si), e	4.00	4.00	2.40			
q(Sn-оболочка), е	-	1.58	-			
q(О-оболочка), е	-	-2.47	-			
А(О-О), эВ	15123.6	15123.6	15123.6			
А(Si-O), эВ	3134.35	3134.35	1092.56			
A(Ca-O), 3B	1090.49	1090.49	1090.49			
ρ(O-O), Å	0.2230	0.2230	0.2230			
$\rho(\text{Sn-O}), \text{Å}$	0.2765	0.2765	0.2765			
ρ(Si-O), Å	0.2730	0.2730	0.2730			
ρ (Ca-O), Å	0.3437	0.3437	0.3437			
<i>С</i> (О-О), эВ·Å ⁶	28.430	28.430	28.430			
$K(Sn), \partial B/Å^2$	-	2037.8	-			
<i>K</i> (O), эВ/Å ²	-	23.09	-			
<i>D</i> (Sn-O), эВ	-	-	0.3492			
D(Si-O), 9B	_	-	2.4448			
σ(Sn-O), Å ⁻¹			1.8080			
σ (Si-O), Å ⁻¹	-		1.8315			
$r_0(\text{Sn-O}), \text{Å}$	-	-	2.050			
r(Si-O)Å			1 620			

Таблица 3.27. Межатомные потенциалы для структурного моделирования малаяита

и вычисленных показателей преломления $n = \sqrt{\varepsilon^{\infty}}$. Для природного малаяита показатели преломления составляют: $n_p = 1.764$, $n_g = 1.798$, $n_m = 1.783$ [*Чухров Ф.В., ред.*, 1972]. Следовательно, значения $\varepsilon_{ij}^{\infty}$ в малаяите должны быть равны ~3.1–3.2, что удовлетворительно согласуется с данными табл. 3.30. Впрочем, необходимо отметить, что значения n существенно изменяются в зависимости от состава образца, и показатели преломления чистого малаяита могут несколько отличаться от приведенных в минералогических справочниках.

По 100 значениям энергии атомизации Е, полученным для различных моделей распределения зарядов, была построена поверхность

Эксперимент Оболочечная Ионная мо-Оптимальная [Еремин Н.Н. Атом Координаты модель дель модель u dp., 2002] * 1/4 1/4 1/4 1/4 х 0.9251 0.9098 0.9130 0.9188 Ca y 0.7499 3∕⊿ 3/4 3/4 z 1/2 1/2 1/2 1/2 х Sn 3/4 3/4 3/4 3/4 y 1/4 1/4 1/4 1/4 z 3/4 3/4 3/4 3/4 х 0.9320 0.9283 0.9245 0.9415 Si y 0.7497 0.7506 3/4 3/4 z 0.7507 3/4 3/4 3/4 x 01 0.8385 0.8286 0.8028 0.8369 y 0.2513 1/4 0.2497 1∕4 z 0.9129 0.9164 0.8883 0.8794 х 02 0.8093 0.8158 0.8349 0.8180 v 0.9246 0.9242 0.9257 0.9256 Ζ 0.3801 0.3744 0.3836 0.3718 x 0.9647 0.9668 0.9608 0.9620 O3 y 0.1412 0.1709 0.1804 0.1401 z

Таблица 3.28. Рассчитанные координаты атомов в малаяите в сравнении с экспериментом

* Для моделирования используется другая кристаллографическая установка, что связано с особенностями программы METAPOCS, поэтому экспериментальные координаты приведены в соответствие с модельной установкой.

 $E(Z_{s_n}, Z_{s_i})$, которая имеет четко выраженный минимум при зарядах Si = +2.40(4)*e* и Sn = +3.20(4)*e*. Эти значения атомных зарядов использованы в «оптимальной» модели. В точке минимума значение *E* составляет -42.88 эВ (-4133 кДж/моль). «Экспериментальное» значение *E*, полученное с использованием экспериментальной величины энтальпии образования малаяита из простых веществ ($\Delta H_{298} = -2246$ кДж/моль [Ходаковский И.Л. и др., 1982]) и энтальпий образования простых ве-

	Pacer	гояние				
Атомы	Эксперимент	Расчет				
	SiO ₄ тетраэдр					
2×Si-O2	1.640(1)	1.680(7)				
2×Si-O3	1.635(1)	1.671(2)				
1×02-02	2.566(2)	2.592(2)				
2×02-03	2.666(2)	2.693(1)				
2×O2-O3	2.815(3)	2.823(4)				
1×03-03	2.684(3)	2.758(2)				
	SnO ₆ октаэдр					
2×Sn-O1	1.948(1)	1.954(1)				
2×Sn-O2	2.089(1)	2.079(1)				
2×Sn-O3	2.096(1)	2.101(2)				
2×01-02	2.840(1)	2.838(5)				
2×01-02	2.872(1)	2.868(3)				
2×01-03	2.742(1)	2.682(13)				
2×01-03	2.976(2)	3.032(8)				
2×O2-O3	2.942(2)	2.908(5)				
2×O2-O3	2.976(2)	3.003(5)				
	СаО, полиэдр					
1×Ca-O1	2.241(8)	2.156(6)				
2×Ca-O2	2.401(6)	2.418(6)				
2×Ca-O3	2.746(5)	2.662(8)				
2×Ca-O3	2.422(5)	2.438(6)				

Таблица 3.29. Рассчитанные и экспериментально определенные межатомные расстояния (Å) в структуре малаяита

ществ из одноатомных газов ($\Sigma \Delta H_{ar} = -2177$ кДж/моль, согласно [$E \phi u$ мов А.И. и др., 1983]), равно -4424 кДж/моль, что отличается от теоретической оценки всего на 6.5 %. Отметим, что заряд олова в малаяите (+3.20*e*) оказался выше, чем заряд в касситерите SnO₂ (+2.96*e*), рассчитанный по аналогичной методике в рамках одного набора потенциалов [*Urusov V.S., Eremin N.N.*, 1996; *Еремин Н.Н.*, 1996]. Это согласуется с нашими результатами обработки мёссбауэровских спектров малаяита, приведенных в работе [*Epeмuн Н.Н. и др.*, 2002].

Свойства	Ионная модель	Оболочечная модель	Частично- ковалентная модель					
	Упругие константы и модули, Мбар							
C_{11}	1.348	2.361	2.288					
C ₁₂	1.430	1.322	0.929					
C_{13}	0.276	0.866	0.825					
C ₁₅	0.366	0.685	0.584					
C ₂₂	5.274	5.041	4.071					
C ₂₃	1.493	1.478	1.160					
C ₂₅	0.077	0.011	0.024					
C ₃₃	3.426	3.715	2.848					
C ₃₅	-0.927	-0.487	-0.438					
C ₄₄	0.839	0.632	0.651					
C ₄₆	0.436	0.452	0.244					
C ₅₅	1.203	1.371	1.142					
C ₆₆	0.836	0.749	0.709					
K	1.827	2.049	1.671					
μ	1.032	1.047	0.920					
	Диэлектри	ческие константы						
ε_{11}	6.494	6.901	5.731					
ε ₂₂	4.569	4.491	3.202					
£33	6.768	6.882	6.633					
$\varepsilon_{11}^{\infty}$	-	2.720	-					
$\varepsilon_{22}^{\infty}$	-	2.652	-					
£33 [∞]		2.587	_					
	Энергетически	е характеристики (эВ)						
E	-284.45	-285.68	-170.10					
E	-32.01	-33.24	-42.88					

Таблица 3.30. Предсказанные свойства малаяита

Для мёссбауэровских исследований были использованы образцы синтетического малаяита, полученные гидротермальным методом в работе [Ходаковский И.Л. и др., 1982] и полученные самостоятельно твердофазным синтезом [Еремин Н.Н и др., 1996]. Всего было проведено три независимых мёссбауэровских эксперимента для двух образ-

цов малаяита на различных спектрометрах (NZ-640/2 и MS1101E), что позволило проконтролировать воспроизводимость и повысить достоверность результатов. Во всех случаях использовался источник ^{119m}Sn в матрице BaSnO, активностью в несколько мКи. Для максимального уменьшения возможного влияния кристаллической текстуры измерения проводились на коническом образце с парафиновым наполнителем, при этом нормаль к поверхности образца составляла с направлением пролета у-кванта угол ~54.7°. Отрицательная величина изомерного сдвига δ относительно касситерита SnO₂ ($-\delta = 0.04-0.05$ мм/с) подтверждает данные моделирования о том, что связь Sn-O в малаяите является более ионной, чем в эталонном касситерите. Отметим. что зафиксированная величина квадрупольного расцепления $\Delta = 1.42(1)$ мм/с в малаяите оказалась рекордно высокой для соединений четырехвалентного олова в кислородном октаэдрическом окружении (в SnO, Δ = 0.49мм/с). Такие большие различия в значениях ГЭП на ядрах олова в CaSnSiO, и SnO, объясняются существенными структурными и кристаллохимическими различиями этих соединений, причем в обоих случаях главный вклад в ГЭП вносит электронное перераспределение внутри SnO₆-октаэдра. В работе [Еремин Ĥ.H. и др., 2002] показано, что наблюдаемая аномально высокая величина квадрупольного расщепления мёссбауэровского спектра ядер ¹¹⁹Sn в малаяите может быть связана с появлением области избыточной электронной плотности в результате перераспределения зарядов на связях Sn-O.

Таким образом, из анализа представленных данных можно сделать вывод, что методика оптимизации атомных зарядов позволила успешно воспроизвести структурные особенности малаяита, предсказать значения упругих, диэлектрических и энергетических характеристик соединения, которые согласуются с имеющейся ограниченной экспериментальной информацией о его свойствах.

3.3.4. Минимизация энергии атомизации оксидов переходных металлов

Первые версии разработанной программы VALUES позволяли синтезировать кривую энергии переноса заряда лишь для атомов, имеющих во внешней валентной оболочке электроны двух различных уровней. В работе [Urusov V.S., Obolenskiy O.V., Eremin N.N., 2000] программа была модифицирована, что позволило осуществлять смешивание сразу трех уровней. Это позволило получить кривые переноса заряда для переходных d-элементов, у которых в процессе образования химической связи происходит spd-гибридизация валентных электронных уровней. В качестве модельных соединений для тестирования модифицированной версии программы были выбраны оксиды хрома и марганца: эсколаит

Сг₂О₃, пиролюзит MnO₂, курнакит Mn₂O₃ и манганозит MnO. Эсколаит Сг₂О₃ – один из широко известных минералов хрома. Кри-сталлическая структура эсколаита идентична корунду (рис. 3.19), с которым он образует твердые растворы в широком диапазоне составов. В качестве стартового ионного потенциала Cr-О был использован потенциал в форме Борна-Майера с параметрами, наилучшим образом описывающими кристаллическую структуру соединения. Параметры потенциала О-О были взяты из работы [Price G.D., Parker S.C., 1984]. Параметр D_0 ковалентного взаимодействия Cr-O определялся эмпирически, исходя из устойчивости структуры и наилучшего описания параметров элементарной ячейки и координат атомов в структуре эсколаита. Для нахождения оптимальных величин атомных зарядов было проведено несколько расчетов по программе METAPOCS в режиме постоянного давления, а после нахождения оптимальных величин еще один в точке минимума. Отметим, что во всем диапазоне степеней ионности (от 0 до 1) структура эсколаита воспроизводится корректно



Рис. 3.19. Структурный тип корунда-гематита-эсколаита. Катионы располагаются в ²/₃ октаэдрических пустот гексагональной плотнейшей упаковки ионов кислорода, образуя так называемый корундовый мотив, при этом октаэдры связаны между собой ребрами.

и разница между экспериментальными и рассчитанными параметрами элементарной ячейки и координатами атомов не превышает допустимые для метода теоретического моделирования величины. Результаты моделирования приведены в табл. 3.31.

Отметим, что рассчитанная величина энергии атомизации эсколаита в точке зарядового минимума (рис. 3.20, а), равная -27.21 эВ при $Z_{cr} = +2.06$ и $Z_0 = -1.37$, очень хорошо согласуется с эксперимен-тальной величиной (-27.70 эВ) [Глушко В.П. (ped.), 1981]. Это говорит о разумном поведении синтезированной кривой переноса заряда лля атома Cr и корректной работе новой версии программы VALUES. Отметим также, что при оптимальном значении степени ионности наблюдается наилучшее согласие рассчитанных величин упругих свойств кристалла с измеренной экспериментально величиной модуля всестороннего сжатия К [Finger L., Hazen R.M., 1980] (рис. 3.20, б). Оптимальная величина заряда атома Cr неплохо согласуется с рассчитанным методом Хартри–Фока зарядом $Z_{cr} = +2.35e$ [*Catti M*. et al., 1996], что является дополнительным индикатором достоверности предложенной модели и корректности процедуры нахождения энергетического минимума. По данным обработки рентгеновского эксперимента [Белоконева Е.Л., Щербакова Ю.К., 2003] значения эффективных зарядов оказались несколько ниже: +1.5(1)е для Cr и -1.0(1)e для O, что является часто наблюдаемым фактом для рентгенографических методов оценок зарядов.

f	Z _{Cr}	$Z_{\rm o}$	$E_{\rm стр},$ эВ	$\Delta E, \partial B$	<i>Е</i> , эВ	a, Å	c, Å
1.00	+3.0	-2.0	-156.47	+134.1	-22.37	4.97	13.21
0.80	+2.4	-1.6	-105.10	+78.56	-26.54	4.98	13.25
0.6851	+2.06	-1.37	-80.74	+53.53	-27.21	4.99	13.28
0.67	+2.0	-1.33	-77.03	+49.87	-27.16	4.99	13.30
0.50	+1.5	-1.0	-45.34	+21.69	-23.65	4.99	13.37
0.33	+1.0	-0.67	-29.85	+9.22	-20.63	4.96	13.52
0.20	+0.6	-0.4	-19.70	+0.69	-19.01	4.93	13.73
0.00	0.0	0.0	-18.39	+0.0	-18.39	4.88	13.76
	-	-	-	-	-27.70	4.95 ²	13.57

Таблица 3.31. Результаты структурного моделирования эсколаита Cr_2O_3 методом оптимизации энергии атомизации соединения

¹ Величина, соответствующая минимуму энергии атомизации Е.

² Данные работы [Ishimata N. et al., 1980]



Рис. 3.20. Энергия атомизации и упругие свойства эсколаита как функции степени ионности связи Cr-O.

Пиролюзит MnO₂ кристаллизуется в структурном типе рутила (рис. 3.21) с параметрами элементарной ячейки a = 4.39, c = 2.86 Å. Курнакит Mn₂O₃ является β -модификацией оксида трехвалентного марганца, изоморфен и изоструктурен биксбииту (Mn,Fe)₂O₃ (рис. 3.22, цветная вклейка). В кубической элементарной ячейке с параметром a = 9.418 Å размещается 16 формульных единиц. Расстояния Mn1–O в уплощенном октаэдре составляют 2.01Å, Mn2–O в шестивершиннике с одной квадратной гранью равны 1.90, 2.24 и 1.92Å. Манганозит MnO кристаллизуется в широко известном структурном типе галита–периклаза с параметром элементарной ячейки a = 4.445 Å.

Структуры исследуемых соединений оптимизировались при помощи программного комплекса GULP. Стартовые значения параметров потенциалов A и D были получены путем оптимизации при f = 0.00потенциала Морзе и при f = 1.00 потенциала Букингема и изменялись в зависимости от степени ионности связи. Стартовые значения константы «жесткости» р определялись на основании эмпирических данных. В качестве стартовых ионных потенциалов Mn-O для двух-, трех- и четырехвалентного марганца использованы эмпирические потенциалы в форме Борна-Майера с параметрами, наилучшим образом описывающими кристаллическую структуру соединения. Параметры потенциала O-O взяты из работы [*Price G.D., Parker S.C.*, 1984]. Параметры D_0 потенциала Морзе Mn-O определялись также эмпи-

Параметры D_0 потенциала Морзе Мп-О определялись также эмпирически с помощью оптимизации вычисленных параметров элементарной ячейки и координат атомов в кристаллических структурах. Зависимости энергии атомизации соединений от степени ионности связи марганец-кислород приведены на рис. 3.23.

Минимальное значение энергии атомизации пиролюзита $E(MnO_2)$ = -13.72 эВ (E_{3KCH} = -13.15 эВ) соответствует степени ионности связи



Рис. 3.21. Кристаллическая структура типа рутила (пр. гр. $P4_2/mnm$) описывается отношением c/a и координатой аниона x = y. Структура представляет собой каркас из MO₆ октаэдров, образующих колонки, связанные ребрами вдоль направления (001). В результате отталкивания катионов в пределах колонок октаэдры искажаются: ребра октаэдров вдоль оси *с* структуры удлиняются, а ребра, перпендикулярные *c*, укорачиваются.

Мп^{IV}-O f = 0.54 (эффективный заряд Mn = +2.16e). Для курнакита минимальное значение энергии атомизации E = -21.06 эВ ($E_{3KCII} = -22.94$ эВ) соответствует степени ионности связи Mn^{III}-O f = 0.68 (эффективный заряд Mn = +2.04e). Для манганозита минимальное значение энергии атомизации E = -8.46 эВ ($E_{3KCII} = -9.25$ эВ) соответствует степени ионности связи Mn^{III}-O f = 0.83 (эффективный заряд Mn = +1.66e). Рост степени ионности связи B ряду MnO₂ – Mn₂O₃ – MnO отвечает уменьшению электроотрицательности Mn при уменьшении его валентности.

Зависимости модулей всестороннего сжатия K соединений от степени ионности связи марганец-кислород также приведены на рис. 3.23. Для пиролюзита и курнакита предсказанные «оптимальные» значения K (соответствующие степеням ионности 0.54 и 0.68 соответственно) равны 178 и 140 ГПа. Для манганозита предсказанное значение K при f = 0.83, равное 141 ГПа, неплохо коррелирует с экспериментальной величиной 149 ГПа [*Pacalo R.E., Graham E.K.*, 1991]. Этой величине



Рис. 3.23. Зависимость энергии атомизации и модулей всестороннего сжатия оксидов марганца от степени ионности *f* связей Mn-O.

соответствует значение $f \text{ Mn}^{\text{H}}$ -O = 0.86 (рис. 3.24, ϵ). Таким образом, и в этом случае наблюдается близкое согласие рассчитанных упругих свойств кристалла с экспериментально наблюдаемыми значениями модуля сжатия при оптимальном значении степени ионности связи, что указывает на удачное представление энергии переноса заряда как функции заряда атома Mn во всех трех его валентных состояниях.



Рис. 3.24. Рассчитанные зависимости энтропии от температуры: корунда (*a*), эсколаита (б), гематита (*в*) в сравнении с экспериментальными данными [*Robie R.A., Hemingway B.S.,* 1995] (квадратами показаны экспериментальные значения для корунда, треугольниками – для эсколаита и кружками – для гематита).

3.4. РАЗРАБОТКА СОГЛАСОВАННЫХ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ИЗОСТРУКТУРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ЦЕЛЬЮ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИЗУЧЕНИЯ ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

При разработке наборов потенциалов для систем, обладающих существенной изоморфной емкостью (в предельном случае образующих непрерывный твердый раствор замещения), приходится сталкиваться с дополнительными требованиями к набору потенциалов. Для последующего моделирования промежуточных составов необходимо иметь,

во-первых, аналогичную форму потенциала для крайних компонентов. во-вторых, одинаковые параметры общих потенциалов взаимодействия (например, отталкивание анион-анион) и, в-третьих, точное либо примерное равенство атомных зарядов. После оптимизации такой пробной модели на крайних членах изоморфного ряда, в случае хорошего описания структурных, упругих и термодинамических характеристик чистых компонентов во всем необходимом диапазоне РТусловий, модель утверждается в качестве рабочей для последующего моделирования промежуточных составов. Отметим, что требование достаточно хорошего описания термодинамических функций в большом температурном интервале одновременно для двух (или более) чистых соединений существенно усложняет оптимизацию модели потенциалов. Более того, предполагаемое дальнейшее снятие симметрии для последующего расчета в достаточно больших сверхъячейках вынуждает разработчиков не усложнять без необходимости расчетную модель. Все это превращает поиск согласованной модели для каждой конкретной системы в весьма нетривиальную и не всегда с успехом решаемую задачу.

В этом параграфе такой подход продемонстрирован при разработке моделей потенциалов для ряда оксидных и галоидных систем.

3.4.1. Разработка согласованной модели потенциалов для полуторных оксидов М, О, со структурой корунда

Несмотря на то что корунд неоднократно подвергался структурному моделированию (см., например, [Catlow C.R.A. et al., 1982; Cohen R.E. et al., 1987; Catlow C.R.A., Gale J.D., Grimes R.W., 1993]), в том числе методом минимизации энергии атомизации (§3.3.1 настоящей работы), критический анализ предлагаемых моделей показал необходимость разработать оригинальную согласованную модель для последующего моделирования твердых растворов замещения M₂O₃-M'₂O₃. Такая модель была разработана и уточнена авторами [Еремин Н.Н., Урусов В.С., Талис Р.А., 2007; Еремин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С., 2008]. При разработке согласованной модели потенциалов в этом случае предпочтение было отдано частично-ковалентному приближению. Короткодействующие вклады в парные потенциалы взаимодействия были выбраны в форме потенциала Букингема. Для М-О взаимодействия также был введен потенциал Морзе, так как совместное использование потенциалов Букингема и Морзе позволило существенно улучшить описание взаимодействия катион-анион. Область действия короткодействующих потенциалов была ограничена сферой радиуса 12 А. Атомы металла были описаны оболочечной моделью (остов и

оболочка), что способствовало значительному повышению точности рассчитанных свойств соединения (особенно термодинамических). Удвоение числа «частиц» катионов в результате использования оболочечной модели стало возможно после появления версии 3.0 программы GULP, в которой ограничение на число частиц в ячейке было снято. Суммарный заряд металла (остов и оболочка) в разработанной модели был принят равным +1.89*e*. Параметры потенциалов М-О Букингема и Морзе получены оптимизацией структуры и упругих свойств Al_2O_3 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 , а потенциал взаимодействия О-О, параметр *A* потенциала отталкивания М-М и эффективные заряды атомов были оптимизированы для корунда и перенесены в другие соединения без изменений. Параметры парных потенциалов для корунда, гематита и эсколаита приведены в табл. П-6 приложения к работе.

Поиск минимума структурной энергии осуществлялся варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки. Некоторые рассчитанные структурные, упругие и термодинамические свойства корунда, гематита и эсколаита приведены в табл. 3.32 в сравнении с экспериментальными данными и расчетными данными из работы

Соединение, источник данных	a, Å	<i>c</i> , Å	V, Å ³	<i>S</i> (<i>T</i> = 900 K), Дж/(моль·К)	<i>К</i> , ГПа
Al ₂ O ₃ (эксп., [<i>Ishimata</i> <i>N. et al.</i> , 1980])	4.754	12.990	254.25	167.24 [Robie R.A., Hemingway B.S., 1995]	253.60 [Goto T. et al., 1989]
Al ₂ O ₃ (атомистическое моделирование)	4.753	13.016	254.61	167.31	296.58
Al ₂ O ₃ (расчет, [Cat- low C.R.A., Gale J.D., Grimes R.W., 1993])	4.7688	12.9869	255.77	98	333.22
Сг ₂ О ₃ (эксп., [Ishimata N. et al., 1980])	4.954	13.566	288.36	211.00 [Robie R.A., Hemingway B.S., 1995]	238 [Finger L., Hazen R.M., 1980]
Сг ₂ О ₃ (атомистическое моделирование)	4.965	13.538	288.99	210.95	230.26
Fe ₂ O ₃ (эксп., [Antipin M.lu. et al., 1985])	5.050	13.720	303.02	234.47 [Robie R.A., Hemingway B.S., 1995]	225 [Finger L., Hazen R.M., 1980]
Fe ₂ O ₃ (атомистическое моделирование)	5.053	13.730	303.54	234.10	213.82

Таблица 3.32. Рассчитанные свойства корунда, эсколаита и гематита в сравнении с экспериментальными величинами

[Catlow C.R.A., Gale J.D., Grimes R.W., 1993]. Как видно из табл. 3.32, разработанная модель потенциалов существенно успешнее описывает упругие свойства корунда, чем модель из [Catlow C.R.A., Gale J.D., Grimes R.W., 1993], которая, более того, оказалась совершенно непригодной для моделирования термодинамических свойств соединения.

С нашей точки зрения, это вызвано тем обстоятельством, что авторы работы [*Catlow C.R.A., Gale J.D., Grimes R.W.*, 1993] выбрали несколько завышенные значения эффективных атомных зарядов +2.08 (Al) и -1.39 (O) (взятых из квантовомеханического расчета небольшого кластера [*Gale J.D. et al.*, 1992]). Наоборот, предлагаемая нами модель с зарядами +1.89 (Al) и -1.26 (O) успешно описывает энтропию корунда во всем интересующем нас диапазоне температур (рис. 3.24). Как видно из табл. 3.32 и рис. 3.24, разработанный набор потенциалов позволил также достаточно хорошо описать структуру, упругие и термодинамические свойства родственных корунду эсколаита и гематита в том же интервале температур.

Таким образом, в результате оптимизационных процедур получен согласованный набор парных потенциалов, удобный для последующего моделирования твердых растворов замещения в системах Al_2O_3 - Fe_2O_3 , Al_2O_3 - Cr_2O_3 и Fe_2O_3 - Cr_2O_3 .

3.4.2. Разработка согласованного набора межатомных потенциалов для структурного моделирования оксидов и силикатов бериллия

Легкий химический элемент Ве обладает рядом уникальных свойств: он гораздо более мелкий по размеру, чем его электронные аналоги (Mg, Ca, Sr, Ba), и сильно отличается по валентности и химическим свойствам от близкого по размеру атома Si. Это обусловливает специфику кристаллохимических и физико-химических свойств соединений Be.

Простой оксид Ве – бромеллит ВеО – кристаллизуется в структурном типе вюртцита ZnS – цинкита ZnO (пр. гр. $P6_3mc$), в котором атомы Ве располагаются в тетраэдрических пустотах одной ориентации гексагональной плотнейшей упаковки из атомов кислорода (рис. 3.25, *a*).

Несмотря на то что недавно были проведены *ab initio* расчеты структуры BeO [*Шеин И.Р., Кийко В.С. и др.*, 2007], методом атомистических потенциалов структура и свойства этого минерала еще не изучались. Возможно, это связано с отсутствием до сих пор рекомендованного потенциала межатомного взаимодействия Be-O в известных банках межатомных потенциалов, используемых при компьютерном моделировании. Проведенный анализ имеющихся в литературе наборов парных потенциалов взаимодействия ионов O²-O² показал,



Рис. 3.25. Кристаллическая структура броммелита (а) и хризоберилла (б).

что ни один из них не дает возможности приблизиться к разумному описанию упругих и термодинамических свойств бромеллита, вероятно, из-за очень коротких (2.66 Å) расстояний О-О в этой кристаллической структуре. Поэтому в качестве основного набора параметров потенциала был выбран частично-ковалентный потенциал О-О с эффективными зарядами ионов кислорода -1.26е, разработанный нами ранее [Еремин Н.Н., Урусов В.С., Талис Р.А., 2007; Еремин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С., 2008] при моделировании корунда, гематита и эсколаита (см. предыдущий параграф). Для моделирования свойств бромеллита необходимо было также ввести в модель потенциал Ве-О, описывающий взаимодействие бериллия с ближайшим кислородным окружением. Это взаимодействие описано комбинацией полуэмпирического потенциала, включающего кулоновское взаимодействие атомов и отталкивание по Букингему (табл. 1.1) и трехчастичного углового гармонического потенциала О-Ве-О, имитирующего угловую жесткость тетраэдрической группы (табл. 1.1). Исходя из принципа электронейтральности элементарной ячейки, атому Ве был приписан эффективный заряд, равный +1.26е. Компьютерное моделирование осуществлялось при помощи программы GULP версии 3.0. Пробные вычисления показали возможность хорошего описания кристаллической структуры и свойств ВеО с таким набором потенциалов, в связи с чем дальнейшее усложнение модели, в частности удвоение числа частиц в тетраздрических позициях Ве (введение для атомов Ве оболочечной модели), было признано нецелесообразным. Оптимизация параметров короткодействующих потенциалов Ве-О и О-Ве-О проводилась по экспериментальным значениям параметров ячейки, координат атомов и упругих констант бромеллита.

Итоговые значения параметров потенциалов приведены в табл. П-6 приложения. Поиск минимума структурной энергии при моделировании осуществлялся варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки. Результаты расчетов в сравнении с экспериментальной информацией и расчетами *ab initio* приведены в табл. 3.33 и на рис. 3.26. Видно, что предлагаемый набор потенциалов точнее воспроизвел кристаллическую структуру ВеО, чем метод *ab initio* [Шеин И.Р., Кийко В.С. и др., 2007], при разумном описании его упругих и термодинамических свойств. Модуль всестороннего сжатия K отличается от экспериментального значения всего на 5 % (расчет *ab initio* – 21 %), а отклонения рассчитанной энтропии от экспериментальных значений не превышают 6 % в диапазоне температур от 300 до 1800 К.

С целью проверки трансферабельности разработанного набора параметров потенциалов Be-O он был использован нами при моделировании структур и свойств хризоберилла $BeAl_2O_4$ и его изоструктурных аналогов: $BeCr_2O_4$ и неизученного до сих пор рентгеновскими методами $BeFe_2O_4$ [*Еремин Н.Н., Громалова Н.А., Урусов В.С.*, 2009]. Хризо-

	Эксперимент	Расчет	Расчет ab initio [Шеин И.Р., Кийко В.С. и др., 2007]				
	Кристаллическая структура (эксперимент [Vidal-Valat G. et al., 1987])						
<i>a</i> , Å	2.699	2.713	2.721				
<i>c</i> , Å	4.385	4.365	4.402				
z (O)	0.378	0.379	0.380				
Be-O,	1.647 (×3)	1.653 (×3)	1.657 (×3)				
Å	1.656	1.654	1.673				
Упругие свойства, ГПа (эксперимент [Sirota N.N. et al., 1992])							
<i>C</i> ₁₁	497	487	410.8				
C ₃₃	491	509	446.1				
C ₁₂	130	158	115.6				
C ₁₃	120	135	84.6				
K	247	260	204				
Э	Энтропия, Дж/(моль К) (эксперимент [Robie R.A., Hemingway B.S., 1995])						
S ₃₀₀	13.9	13.1	$\Delta = -6.0 \%$				
S ₆₀₀	38.1	36.79	$\Delta = -3.9 \%$				
S ₁₂₀₀	70.8	67.7	$\Delta = -4.5 \%$				
S ₁₈₀₀	92.3	87.3	$\Delta = -5.8 \%$				

Таблица 3.33. Сравнение рассчитанных и экспериментальных свойств ВеО



Рис. 3.26. Температурные зависимости энтропии для $BeAl_2O_4(a)$, $BeCr_2O_4(b)$, $BeFe_2O_4(a)$ и BeO(c). Сплошные линии – расчет, кружки – экспериментальные данные [*Robie R.A., Hemingway B.S.*, 1995] для $BeAl_2O_4$ и BeO.

берилл кристаллизуется в структурном типе оливина (пр. гр. *Pbnm*), в котором $\frac{1}{2}$ октаэдрических пустот слегка искаженной гексагональной плотнейшей упаковки из атомов кислорода занята атомами Al (Cr), а $\frac{1}{8}$ тетраэдрических – атомами Be. Однако, в отличие от бромеллита, BeO₄-тетраэдры не связаны между собой, а изолированы друг от друга (рис. 3.25, δ). При этом атомы Al (Cr) занимают две различные по симметрии октаэдрические позиции: Ml ($\overline{1}$) и M2 (m). Впервые структура хризоберилла была расшифрована еще в 1926 г. Брэггом и с тех пор неоднократно уточнялась [*Hazen R.M.*, 1987]. Изоструктурный ему хромовый аналог BeCr₂O₄, с которым хризоберилл образует твердые растворы замещения, изучен структурно в работе [*Santoro R.P., Newnham R.E.*, 1964].

Компьютерное моделирование этих соединений облегчалось тем, что потенциалы межатомного взаимодействия Al^m-O, Cr^m-O, Fe^m-O в форме Букингема и Морзе с добавлением для катионов Al(Cr, Fe) гармонического потенциала «остов-оболочка» разработаны нами ранее и могли быть использованы для хризоберилла и его изоструктурных аналогов без каких-либо изменений, поскольку эффективные заряды атомов O в этих соединениях были также равны -1.26*e* и принцип электронейтральности при этом автоматически соблюдался.

Результаты расчетов в сравнении с экспериментальной информацией приведены в табл. 3.34 – 3.36 и на рис. 3.26. Как видно из табл. 3.34,

Таблица 3.34. Сравнение рассчитанных и экспериментальных свойств $BeAl_2O_4$

	Эксперимент	Расчет	Разность, %		
Кристаллическая структура (эксперимент [Hazen R. M., 1987])					
Объем, Å ³	227.43	229.30	0.8		
a, Å	4.42	4.42	-0.1		
<i>b</i> , Å	9.39	9.42	0.3		
<i>c</i> , Å	5.47	5.51	0.7		
Al1 <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0		
Al2 x, y, z	0.9949, 0.2731, 0.25	0.9878, 0.2761, 0.25	0.7, 1.1, 0		
Be <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.4333, 0.0929, 0.25	0.4304, 0.0936, 0.25	0.7, 0.8, 0		
O1 <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.7874, 0.0901, 0.25	0.7859, 0.0893,0.25	0.2, 0.9, 0		
O2 <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.2422, 0.4330, 0.25	0.2411, 0.4339, 0.25	0.5, 0.2, 0		
O3 <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.2569, 0.1632, -0.9846	0.2614, 0.1609, -0.9841	1.8, 1.4, 0.1		
Упругие свойства (усреднение Хилла), ГПа (эксперимент [Wang H. et al., 1975])					
C ₁₁	528	550	4.0		
C ₂₂	439	436	-0.7		
C ₃₃	466	464	-0.4		
C ₄₄	144	78	-84.3		
C ₅₅	146	124	-17.7		
C ₆₆	151	130	-15.9		
C ₁₂	125	144	13.1		
C ₁₃	111	143	22.5		
C ₂₃	128	155	17.6		
K	240	259	7.1		
G	160	128	-24.7		
Скорость прохождения акустических колебаний, км/с					
S-продо	льные, Р-поперечные	18.7, 34.2			
Энтропия, Дж/(моль·К) (эксперимент [Robie R.A., Hemingway B.S., 1995])					
S ₆₀₀	159.6	164.0	2.7		
S ₁₂₀₀	276.5	275.5	-0.4		
S ₁₈₀₀	350.9	344.4	-1.9		

Таблица 3.35. Сравнение рассчитанных и экспериментальных свойств BeCr_2O_4

	Эксперимент	Расчет	Разница, %	
Кристаллическая структура (эксперимент [Santoro R.P., Newnham R.E., 1964])				
Объем, Å ³	252.584	253.721	0.45	
<i>A</i> , Å	4.555	4.541	-0.31	
<i>B</i> , Å	9.792	9.774	-0.19	
<i>c,</i> Å	5.663	5.717	0.94	
Предсказанные упругие свойства, ГПа (усреднение Хилла)				
$C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$		444.21, 350.15, 389.83, 95.86, 116.15, 114.88		
$C_{12}, C_{13}, C_{23}, K, G$		122.45, 127.33, 126.28, 214.23, 118.02		
Скорость прохождения акустических колебаний, км/с				
S-продольные, <i>P</i> -поперечные		15.959, 28.317		
Расчет энтропии, Дж/(моль·К)				
S^{600}		199.86		
S ¹²⁰⁰		313,52		
S ¹⁸⁰⁰		382,87		

использование такого набора параметров потенциалов, разработанного для простых оксидов, позволило удачно описать и кристаллическую структуру двойного оксида – хризоберилла. Рассчитанные параметры элементарной ячейки отличаются от экспериментальных величин не более чем на 1 %, а координаты атомов – не более чем на 1.75 %. В целом хорошо воспроизвелся и тензор упругих констант. Это позволило рассчитанному модулю всестороннего сжатия отклониться от экспериментального значения всего на 7 %. Исключение составила лишь одна диагональная компонента тензора Са, для которой наблюдается существенное расхождение с экспериментальным значением. Энтропия хризоберилла согласуется с экспериментальными значениями в пределах ±3 % в интервале температур от 298 до 1800 К. Выбор такой верхней границы обусловлен тем, что, по данным Гусарова и Семина [Гусаров В.В., Семин Е.Г., 1992], при T > 2016 К осуществляется полиморфный переход в структуру с тетраэдрически координированным алюминием. Рассчитанная температурная зависимость энтропии хризоберилла в сравнении с экспериментом приведена на рис. 3.26, а.

Как видно из табл. 3.35, использование предложенного набора параметров потенциалов позволило в целом удачно описать и кристаллическую структуру Cr-аналога хризоберилла: рассчитанные параметры

Таблица 3.36. Рассчитанные	структурные,	механические	и термодинами-
ческие характеристики BeFe ₂ O ₄			

Предсказанная кристаллическая структура					
Обьем, Å ³	263.883				
<i>a, b, c,</i> Å	4.580, 9.921, 5.808				
Fe1 <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0, 0, 0				
Fe2 <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.9926, 0.2774, 0.25				
Be <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.4319, 0.0945, 0.25				
O1 <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.7759, 0.0910, 0.25				
O2 <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.2400, 0.4388, 0.25				
O3 <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.2668, 0.1599, -0.9751				
Расстояния Ве-О, Å	1.5759, 1.6439 (×2), 1.7339				
Расстояния Fe1-O, Å	1.9735 (×2), 1.9942 (×2), 2.0079 (×2)				
Расстояния Fe2-O, Å	1.9612, 2.0011 (×2), 2.0987 (×2), 2.1552 (×2)				
Предсказанные упругие свойства, ГПа					
$C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$	409, 323, 364, 97, 113, 112				
$C_{12}, C_{13}, C_{23}, K, G$	120, 125, 119, 202, 113				
Скорость прохождения акустических колебаний, км/с					
S-продольные, P-поп	еречные	15.6, 27.5			
Расчет энтропии, Дж/(моль К)					
S ₆₀₀ , S ₁₂₀₀ , S ₁₈₀₀		226.3, 340.6, 410.1			

элементарной ячейки отличаются от экспериментальных значений не более чем на 0.5 %. Это дает основание считать рассчитанные упругие и термодинамические свойства $\mathrm{BeCr}_2\mathrm{O}_4$ достаточно достоверным предсказанием. Температурная зависимость энтропии $\mathrm{BeCr}_2\mathrm{O}_4$ в интервале 300–1800 К приведена на рис. 3.26, б.

Предложенный набор потенциалов был использован для моделирования еще неизученного рентгеновскими методами Fe-аналога хризоберилла. Предсказанные значения структурных, оптических, механических и термодинамических характеристик $BeFe_2O_4$ приведены в табл. 3.36. Температурная зависимость энтропии $BeFe_2O_4$ в интервале 300–1800 К показана на рис. 3.26, *в*.

Как видно из представленных таблиц, все рассчитанные структурные, упругие и термодинамические свойства минералов хорошо согласуются с имеющейся экспериментальной информацией, что позволяет считать ряд неизвестных свойств этих соединений и модельную



Рис. 1.3. Изменение энергии переноса заряда ΔE в зависимости от степени ионности *f* связи М-О для M = Ti (*a*), Si (*б*), Ge (*b*), Sn (*c*). Красная линия – зависимость, описываемая уравнением (1.19) [*Урусов и др.*, 1994], квадраты – опорные точки ее построения, синяя линия – кривая последовательной ионизации атомов, зеленая линия – полуэмпирическая процедура [Дубровинский Л.С., 1986], кружки – опорные точки ее построения.



Рис. 2.7. Сверхъячейки, использованные для моделирования твердых растворов: *a*) сверхъячейка 4×4×4 структурного типа галита содержит 512 атомов (256 позиций замещения); *б*) сверхъячейка 4×4×1 структурного типа корунда содержит 480 атомов (192 позиции замещения); *в*) сверхъячейка 4×4×4 структурного типа рутила содержит 384 атома (128 позиций замещения); *г*) сверхъячейка 4×2×2 структурного типа оливина (хризоберилла) содержит 384 атома (128 позиций замещения).

Рис. 2.11. Рассчитанные теоретические вероятности встречаемости разнородных контактов для тройной системы $(A,B,C)_2X_3$, содержащей в катионной подрешетке 192 атома: *a*) состав 1:1:1, *б*) состав 1:1:4, *в*) состав 1:2:3.



III



Рис. 2.13. Два топологически равнозначных варианта размещения 4 атомов в примитивной кубической сверхъячейке 3×3×3 из 27 позиций.



Рис. 2.17. Выбор начала координат для каждого атома (a), нахождение наиболее сдвигаемых атомов (b) (начальная и конечная конфигурации изображены синим и зеленым цветом соответственно).


Рис. 2.18. Зависимость сдвигаемостей атомов в системе $(Cr,Al)_2O_3$ от радиуса сферы расчета. Изменение сдвигаемости атомов кислорода показано линией 1, хрома – 2, алюминия – 3.



Рис. 2.19. Схема, иллюстрирующая определение степени релаксации λ для произвольно выбранной точки *n* состава бинарного твердого раствора замещения $A_{Lx}B_xC$.



VI

Рис. 3.3. Кристаллические структуры полиморфных модификаций Al₂SiO₅: *а*) андалузит; *б*) силлиманит; *в*) кианит. Оранжевым цветом выделены SiO₄ тетраэдры, голубым – AlO₆ октаэдры. Фиолетовым цветом показаны AlO₄ тетраэдры в структуре силлиманита и AlO₅ пятивершинники в структуре андалузита.



Рис. 3.6. Предсказанные кристаллические структуры гипотетических фаз Al_2SiO_5 : *a*) структурный тип псевдобрукита Fe_2TiO_5 (по [*Pauling L.*, 1930]); δ) «V₃O₅-подобная» модификация (по [*Wyckoff R.G.W.*, 1964]).



Рис. 3.11. Кристаллическая структура *КDP*. Выделены тетраэдры PO₄, связанные между собой водородными связями. Крупными шариками показаны ионы калия.



Рис. 3.12. Мотив кристаллической структуры *БФК*. Атомы углерода показаны черными шариками, кислорода – красными, водорода – голубыми. Полиэдрами показано окружение иона К⁺.



Рис. 3.14. Вычисленные зависимости энергии атомизации E и объема элементарной ячейки V (*a*), угла Si-O-Si (б) и упругих постоянных (*в*) кварца SiO₂ от параметра ионности *f* связи Si-O. Оптимальные значения свойств соответствуют минимуму кривой E(f) (здесь и далее – вертикальная пунктирная линия). Здесь и ниже серым цветом выделена область значений *f*, которая позволяет наилучшим образом воспроизвести кристаллическую структуру.



Рис. 3.15. Энергия атомизации и объем элементарной ячейки (*a*), отношение c/a элементарной ячейки и координата атома кислорода x(=y) (*б*), упругие свойства (*в*) стишовита SiO, как функция ионности *f* связи Si-O.



Рис. 3.16. Вычисленные зависимости энергии атомизации *E* и объема элементарной ячейки (*a*), отношения c/a (*б*) и упругих постоянных (*в*) корунда Al₂O₃ от параметра ионности *f* связи Al₂O.



Рис. 3.18. Фрагмент кристаллической структуры малаяита. Атомы олова занимают октаэдрические позиции, атомы кремния – тетраэдрические. Позиции атомов кальция показаны большими шариками.



Рис. 3.22. Фрагмент кристаллической структуры курнакита Mn₂O₃ – биксбиита (Mn,Fe)₂O₃. Катионы занимают две различные кристаллохимические позиции: ¼ полиэдров представляют собой уплощенные октаэдры (Mn1), образуемые усечением двух вершин куба по телесной диагонали, ³/₄ – шестивершинники с одной квадратной гранью (Mn2), образуемые усечением двух вершин куба по диагонали грани. Один слой представлен только шестивершинниками с одной квадратной гранью, другой содержит два сорта полиэдров в равных количествах.



Рис. 3.27. Кристаллические структуры фенакита (*a*) и берилла (*б*). Фиолетовым цветом выделены BeO_4 -тетраэдры, оранжевым — SiO_4 -тетраэдры.



Рис. 3.29. Сводная фазовая диаграмма ZrO,.



Рис. 4.2. Мотив кристаллической структуры ильменита (*a*) и фрагмент структуры в области дефекта (*б*). Оранжевым цветом выделены октаэдры Fe^{3+} , зеленым – три «аномальных» октаэдра $Fe^{2+}(2)$.



Рис. 5.12. Ландшафт поверхности энтальпии смешения в области тройных составов корунд-гематит-эсколаит.



Рис. 5.14. Ландшафт поверхности отклонения мольного объема от правила Ретгерса в области тройных составов системы корунд-гематит-эсколаит



Рис. 5.16. Ландшафт поверхности отклонения модуля всестороннего сжатия от аддитивности в области тройных составов системы корунд–гематит– эсколаит.



Рис. 5.19. Вторая координация катионов Al в структуре хризоберилла: *а*) для позиции M1 (8 соседей), *б*) для позиции M2 (10 соседей).



Рис. 6.1. Частотная диаграмма межатомных расстояний Mg-O, Ca-O, Mg-Mg, Mg-Ca, Ca-Ca и O–O в твердом растворе эквимолярного состава $Mg_{0.5}Ca_{0.5}O$ (здесь и далее расчет по программе GISTOGRAMMA). Вертикальными линиями показаны соответствующие расстояния между ионами для первой и второй координационных сфер в чистых компонентах MgO и CaO.



Рис. 6.9. Гистограмма распределения расстояний М-М в эквимолярном твердом растворе ($Fe_{0.5}Al_{0.5})_2O_3$. Сплошными вертикальными линиями показаны соответствующие расстояния в чистых оксидах (синие – в корунде, малиновые – в гематите).



Рис. 6.4. Частотное распределение связей типа М-О в твердом растворе (Al_{0.5}Cr_{0.5})₂O₃. Средние положения пиков Al-O и Cr-O в твердом растворе – вертикальные штрихпунктирные линии; соответствующие расстояния в исходных оксидах – сплошные линии.

XIX



в

30

Kourrecttee canselt a s s s s

60

2.97

3.07 3.17 3.27 3.37 3.47 3.67 3.67

R.A



-тът Рис. 6.16. Частотная диаграмма межатомных расстояний в сверхъячейке: а) Ті-О и Sn-O; б) О-О; в) Ті-Ті, Sn-Sn и Ti-Sn.



Рис. 6.18. Геометрия локального окружения изолированной примеси: *a*) Zn в структуре BeO. Среднее расстояние между Zn и O в ZnO₄-тетраэдре равно 1,876 Å; δ) Be в структуре ZnO. Среднее расстояние между Be и O в BeO₄-тетраэдре равно 1,733 Å

кристаллическую структуру Fe-хризоберилла надежным предсказанием. Это дает основание, во-первых, использовать разработанный набор потенциалов для моделирования свойств смешения и локальной структуры твердых растворов хризобериллов, во-вторых, осуществить моделирование системы бромеллит–цинкит (при условии разработки согласованного с остальным набором потенциала Zn-O) (см. главы 5 и 6), а в-третьих, использовать его для моделирования других соединений, содержащих BeO₄ тетраэдрические группировки, например фенакита Be₂SiO₄ и берилла Be₃Al₂[Si₆O₁₈]. Их кристаллические структуры неоднократно изучались и могут быть описаны как смешанные каркасы из тетраэдров BeO₄ и SiO₄, т.е. оба минерала являются каркасными бериллосиликатами, хотя первый традиционно относится к островным, а второй – к кольцевым силикатам (рис. 3.27, цветная вклейка).

Для моделирования этих силикатов потребовалось оптимизировать потенциал взаимодействия Si-O с зарядом на атоме Si, равным +2.52*e*, для соблюдения электронейтральности элементарных ячеек. Потенциалы Si-O в форме Букингема и O-Si-O в трехчастичной гармонической форме оптимизировались па кристаллической структуре *a*-кварца. Оптимизированные значения параметров потенциалов приведены в табл. П-6 приложения. Отметим, что предложенная частичноковалентная модель не противоречит значениям эффективных зарядов в этих соединениях, полученным из *ab initio* расчетов и из различных моделей обработки прецизионных рентгеновских данных (табл. 3.37).

Из последних можно выделить к-технику Коппенса (см., например, [Brown A.S., Spackman M.A., 1991]), а также мультипольный анализ заселенностей различных орбиталей (см., например, [Kurki-Suonio K., 1977]. Однако, как уже отмечалось, различные способы оценки зарядов на атомах из обработки рентгеновских данных обычно предсказывают более низкие значения эффективных зарядов. Так, например, по данным Белоконевой [Belokoneva E.L., 1999] диапазон Z(O) в силикатах равен от -0.7 до -1.1e, а Z(Si) – от +1.1 до +1.8e. Вместе с тем данные *ab initio* расчетов [Prencipe M., 2002; Prencipe M., Nestola F., 2005] предсказывают для берилла величину Z(Si) – от +1.94 до +3.45e, а Z(O) от -0.43 до -1.75e в разумном согласии с зарядами на атомах в предлагаемой частично ковалентной модели.

Результаты атомистического моделирования [*Еремин Н.Н.*, 2009] в сравнении с экспериментальной информацией и результатами *ab initio* расчетов приведены в табл. 3.38 и 3.39. Как видно, предлагаемый набор потенциалов отлично воспроизвел кристаллические структуры берилла и фенакита (отклонения параметров элементарных ячеек менее 1 %) при разумном описании его упругих и термодинамических свойств. Для фенакита модуль всестороннего сжатия отличается от

Фенакит						
Атом	Атомистическое моделирование	[Downs J.W. Gibbs G.V., 199 к-техника	, , [Иван (мультн 87] орбита	нов Ю.В., 1998] ипольный анализ альных заселен- ностей)		
Si	2.52	1.49	1.12	0.87		
Bel	1.26	1.16	1.19	1.53		
Be2	1.26	1.38	1.19	1.26		
01	-1.26	-0.92	-0.87	-0.90		
02	-1.26	-1.10	-0.88	-0.95		
O3	-1.26	-0.91	-0.87	-0.91		
03	-1.26	-1.10	-0.89	-0.89		
		Берилл				
Атом	Атомистическое мо делирование	- ab initio pac p	чет [Prencipe e M., Nestola F	M., 2002], [Prenci- ., 2005]		
Si	2.52	1.94	3.20	3.45		
Be	1.26	1.65	1.86	1.78		
Al	1.89	2.33	2.81	2.67		
01	-1.26	-0.96	-0.43	-1.73		
02	-1.26	-1.26	-0.98	-1.75		

Таблица 3.37. Заряды на атомах в фенаките и берилле, оцененные различными методами в сравнении с зарядовой моделью настоящей работы, е

экспериментального значения на 16 %, а отклонения рассчитанной энтропии от экспериментальных значений не превышают 3 % в диапазоне температур от 300 до 1800 К. Для берилла модуль всестороннего сжатия отличается от экспериментального значения на 15 %. Отклонения рассчитанной энтропии от экспериментальных значений не превышают 5 % при температурах выше 900 К, и лишь при более низких температурах значения энтропии занижены по сравнению с экспериментальными значениями (рис. 3.28).

3.4.3. Разработка согласованной модели для полиморфных модификаций диоксидов циркония и гафния

Диоксид циркония ZrO₂ обладает большим количеством полиморфных модификаций, изучением которых в настоящее время занимаются многие исследователи. Многочисленные исследования кристалличе-

Таблица 3.38. Сравнение рассчитанных и экспериментальных свойств фенакита Be₂SiO₄

	Эксперимент	Расчет	Разность			
Кристалл	Кристаллическая структура (эксперимент [Downs J.W., Gibbs G.V., 1987])					
Объем, Å ³	1111.50	1122.42	0.98 %			
a = b, Å	12.472	12.506	0.27 %			
<i>c</i> , Å	8.251	8.287	0.43 %			
Si <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.1956, 0.9840, 0.7499	0.1967, 0.9878, 0.7497	0.0011, 0.0037, 0.0002			
Bel <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.1943, 0.9841, 0.4156	0.1962, 0.9882, 0.4133	0.0019, 0.0035, 0.0023			
Be2 x, y, z	0.1941, 0.9822, 0.0846	0.1949, 0.9838, 0.0857	0.0008, 0.0017, 0.0012			
O1, <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.2097, 0.1212, 0.7503	0.2092, 0.1179, 0.7506	0.0005, 0.0033, 0.0003			
O2, <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.3338, 0.0004, 0.7499	0.3296, 0.0006, 0.7498	0.0042, 0.0002, 0.0001			
O3, <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.1222, 0.9122, 0.9150	0.1237, 0.9149, 0.9087	0.0015, 0.0027, 0.0063			
O4, <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.1223, 0.9134, 0.5849	0.1242, 0.9164, 0.5925	0.0019, 0.0030, 0.0075			
Упругие св	ойства, ГПа (эксперим	ент [Yeganeh-Haeri A., V	Veidner D.J., 1989])			
$C_{11}, C_{33},$	341.9, 391.0	357.2, 348.5	-4.5 %, 10.9 %			
C ₄₄ , C ₆₆	91.4, 96.9	107.2, 125.3	-17.3 %, -29.3 %			
C_{12}, C_{13}	148.0, 136.0	106.6, 85.1	28.0 %, 37.4 %			
<i>K</i> , <i>G</i>	212.8, 98.9	179.5, 119.7	15.6 %, -21.0 %			
Энтрог	ия, Дж/(моль·К) (эксп	еримент [Hemingway B.	S. et al., 1986])			
$S_{300}, S_{600}, S_{900}$	64.0, 150.7, 215.7	62.6, 149.0, 211.7	2.2 %, 1.1 %, 1.9 %			
$S_{1200}, S_{1500}, S_{1800}$	265.2, 304.7, 337.5	258.9, 296.4, 327.4	2.5 %, 2.8 %, 3.1 %			

ских структур и областей стабильности этих фаз часто приводили к противоречащим результатам. Причиной расхождения результатов являлись технические сложности проведения экспериментов в жёстких P-T условиях, а также процессы двойникования. Чаще всего неоднозначные результаты можно встретить в ранних работах. При стандартных условиях стабильна моноклинная модификация ZrO₂ (минерал бадделеит), кристаллизующегося в пространственной группе $P2_1/c$ (рис. 3.29, цветная вклейка). В этой структуре атомы Zr окружены се-

Таблица 3.39. Сравнение рассчитанных и экспериментальных свойств берилла $\mathrm{Be_3Al_2~Si_6O_{18}}$

	Эксперимент	Pacuet / pacuet ab initio [Prencipe M., 2002]	Разность		
Кристалличе	ская структура (экспер [Artiol	имент [<i>Hazen R.M., Au A.</i> i G. et al., 1993])	Y., Finger L.W., 1986],		
Объем, Å ³	674.66	668.60 / 676.56	-0.90 % / 0.28 %		
a = b, Å	9.208	9.151 / 9.2214	-0.62 % / 0.15 %		
<i>c,</i> Å	9.188	9.219 / 9.187	0.34 % / -0.01 %		
Si <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.3876 0.1159 0.0	0.3796, 0.1102, 0.0	0.0080, 0.0057, 0.0		
Al x, y, z	0.3333 0.6667 0.25	0.3333 0.6667 0.25	0, 0, 0		
Be x, y, z	0.50 0.0 0.25	0.50 0.0 0.25	0, 0, 0		
O1, <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.3103 0.2369 0.0	0.3087, 0.2328, 0.0	0.0016, 0.0041, 0.0		
O2, <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.4985 0.1456 0.1453	0.4922, 0.1416, 0.1402	0.0063, 0.0040, 0.0051		
Упругие свой	ства, ГПа (эксперимент Аи А.Ү., Н	r [Yoon H.S., Newnham R.I Finger L.W., 1986] ²).	E., 1973) ¹ , Hazen R.M.,		
C ₁₁ , C ₃₃ ,	304.2, 277.6	295.0, 279.0	3.0 %, -0.5 %		
C ₄₄ , C ₆₆	65.3, 90.2	83.2, 106.6	-27.4 %, -18.2 %		
C ₁₂ , C ₁₃	123.8 114.5	81.8, 76.7	33.9 %, 33.0 %		
K	176 ¹ , 170+/-5 ²	149	15.3 %, 14.0 %		
Энтро	Энтропия, Дж/(моль·К) (эксперимент [Hemingway B. S. et al., 1986])				
$S_{300'} S_{600'} S_{900}$	349.3, 710.8, 972.5	304.7, 666.1, 926.0	14.7 %, 6.7 %, 5.0 %		
$S_{1200}, S_{1500}, S_{1800}$	1172.0, 1334.0, 1472.0	1121.7, 1277.2, 1405.8	4.5 %, 4.5 %, 4.7 %		

мью атомами кислорода, три из которых находятся в позиции O1 и четыре – в O2 Семивершинники расположены в структуре по флюоритовому закону. Монокристальные рентгеновские исследования [Kudoh Y, 1986] показали, что при комнатной температуре и давлении 3.5 ГПа моноклинный ZrO₂ переходит в ромбическую фазу OI с пространственной группой Pbcm. Позднее для этой модификации пространственная группа была уточнена как Pbca [Heuer A.H., 1989; Ohtaka O. et al., 1990]. Структура может быть представлена как две флюоритоподобные ячейки, совмещённые вдоль направления (100) [Fadda G., 2009]. При дальнейшем повышении давления проявляется ромбическая модификация OII (Pnam), изоструктурная котунниту PbCl₂. Переход из фазы OI в OII сопровождается увеличением координационного числа Zr до 9, координационным полиэдром в этой структуре является трёхшапочная тригональная призма [Haines J., Leger J.M., 1997]. Соглас-



Рис. 3.28. Температурные зависимости энтропии для берилла (*a*) и фенакита (*б*). Сплошные линии – расчет, кружки – эксперимент [*Hemingway B. S. et al.*, 1986].

но квантовохимическим расчётам [*Öztürk1 H., Durandurdu M.*, 2009], при 40 ГПа фаза *OII* трансформируется в ромбическую модификацию *OIII* с пространственной группой *Pbcm.* Согласно рентгеновским исследованиям, высокотемпературная тетрагональная фаза, относящаяся к структурному типу красного HgI_2 ($P4_2/nmc$), стабильна при нагревании в интервале температур от 1200 до 1950°С [*Teufer G.*, 1962]. Координационные восьмивершинники представляют собой сильно деформированные тетрагональные призмы. Нейтронографическими исследованиями при температуре 1350°С был зафиксирован фазовый переход из тетрагональной модификации в кубическую с пространственной группой *Fm3m* и структурным типом флюорита [*Aldebert P., Travers P.J.*, 1985] (см. рис. 3.29).

Диоксид гафния HfO₂ обладает множеством полиморфных модификаций. Все известные фазы изоструктурны аналогичным полиморфам ZrO₂. Различия проявляются лишь в *PT* границах фазовых переходов. Так, *ab initio* расчёты, основанные на *GGA* приближении метода DFT (density functional theory), показали, что переход *mon* \leftrightarrow *OI* происходит при 3.8 ГПа, а *OI* \leftrightarrow *OII* – при 10.6 ГПа, что неплохо согласуется с экспериментом [*Joongoo Kang et al.*, 2003]. Моноклинный диоксид гафния переходит в тетрагональную модификацию с пространственной группой *P4 /nmc* (структурный тип HgI₂ – красн.) при температуре, близкой к 2000 К и атмосферном давлении. Дальнейшие структурные перестройки в кубическую модификацию *Fm3m* (структурный тип флюорита) происходят около 2870 К [*Joongoo Kang et al.*, 2003]. Для атомистического компьютерного моделирования полиморфных модификаций ZrO_2 и HfO_2 в работе [Горяева А.М. и др., 2010] разработан набор межатомных потенциалов, содержащий, помимо дальнодействующего кулоновского вклада, парные взаимодействия в форме Борна–Майера и Морзе для катион–кислород и кислород– кислородных ближайших соседей и трехчастичный потенциал при катионе. В модели также была учтена электронная поляризация ионов циркония и гафния, введение которой в модель улучшает описание термодинамических свойств соединений (табл. 3.40). В частности, это позволило хорошо воспроизвести температурную зависимость энтропии моноклинной модификации ZrO_2 в изучаемом интервале температур от 300 до 1100 К.

В рамках разработанной модели проведена оптимизация структурных (параметры и объём элементарной ячейки, координаты атомов) и термодинамических характеристик для высокотемпературных ($P2_1/c$, $P4_2/nmc$, Fm3m) модификаций и фаз высокого давления ($P2_1/c$, Pbca, Pnam, Pbcm, P4/nmm для ZrO_2 и $P2_1/c$, Pbca, Pnam для HfO_2). Рассчитанные параметры элементарных ячеек в сравнении с доступными экспериментальными данными и результатами других теоретических исследований приведены в табл. 3.41 для ZrO_2 и в табл. 3.42 для HfO_2 .

Как видно из таблиц, хорошее описание кристаллических структур было достигнуто для моноклинных модификаций и ромбической модификации *OI* состава ZrO₂, а также для кубической высокотемпературной модификации. Для остальных модификаций была достигнута

Таблица 3.40. Разработанный набор межатомных потенциалов для ZrO_2 и HfO₂, оптимизированный для зарядов: $Zr(Hf)_{octob} = -0.6e$, $Zr(Hf)_{ofonoчka} = +3.3 e$, O = -1.35 e

Тип	Атомы	А, эВ	$\rho, Å$	<i>C</i> , eV/Å ⁶	R_{\min} , Å	$R_{\rm max}, Å$
Букингем	Zr _{оболочка} -О	2500.2	0.268	0.00	0.00	10.00
Букингем	Нf _{оболочка} -О	2480.0	0.268	0.00	0.00	10.00
Букингем	0-0	4800.3	0.225	0.00	0.00	10.00
Тип	Атомы	<i>D</i> , эВ	σ, Å-1	$R_{0'}$ Å	$R_{\min}, Å$	$R_{\rm max}$, Å
Морзе	Zr(Hf) _{оболочка} -О	0.25	2.40	2.32	0.00	10.00
Тип	Атомы	<i>k</i> 2, эВ/град ²	Θ, град	$R_{1-2\max}, \hat{A}$	$R_{1-3\max}$, Å	<i>R</i> _{2-3max} ,Å
3-частичный	Zr(Hf) _{оболочка} -О-О	0.35	58.0	2.2	2.2	3.2
Тип	Атомы	$k_{2'}$ эВ/Å ²				
Пружинный	Zr(Hf)	17				

Таблица 3.41. Рассчитанные параметры элементарных ячеек полиморфных модификаций ZrO₂

$ZrO_2 P2_1/c$					ZrO ₂ Pbcm	
Параметр	Расчет	Эксп.1	Эксп.2	Параметр	Расчет (37 ГПа)	ab initio ⁶
V (Å ³)	141.736	142.565	140.873	V (Å ³)	110.541	135.375
a (Å)	5.206	5.169	5.1505	a (Å)	5.416	5.017
<u>b</u> (Å)	5.199	5.232	5.2116	b (Å)	4.633	5.319
c (Å)	5.295	5.341	5.3173	c (Å)	4.405	5.073
β(°)	98.47	99.25	99.23	2	ZrO ₂ P4/nmn	1
ZrO ₂ Pbca			Параметр	Расчет (75 ГПа)	ab initio ⁶	
Параметр	Расчет (7 ГПа)	Эксп.3	ab initio ⁴	V (Å ³)	50.491	63.167
V (Å ³)	269.803	270.1693	277.715	a (Å)	3.040	3.439
a (Å)	10.077	10.0861	10.175	<i>c</i> (Å)	5.341	5.341
b (Å)	5.278	5.2615	5.315	7	ZrO ₂ P4 ₂ /nmo	;
c (Å)	5.073	5.0910	5.136	Параметр	Расчет	Эксп.2
	ZrO ₂ Pnc	ım		V (Å ³)	63.51	67.334
Параметр	Расчет (15 ГПа)	Эксп.5	ab initio ⁴	a (Å)	3.541	3.6055
V (Å ³)	111.767	120.645	123.387	c (Å)	5.065	5.1797
a (Å)	5.363	5.5873	5.6140	$ZrO_{2}Fm3m$		
b (Å)	6.462	6.4847	6.5658	Параметр Расчет Эксп.		
c (Å)	3.225	3.3298	3.3474	$V(Å^3)$	131.156	131.546

¹ McCullough J.D., Trueblood K.N., 1959, ² Howard C.J. et al., 1988, ³ Ohtaka O., Yamanaka T., 1990, ⁴ Jaffe J.E., Bachorz R.A., 2005, ⁵ Haines J. et al., 1997, ⁶ Öztürk1, H. Durandurdu M., 2009

лишь удовлетворительная сходимость с доступной экспериментальной и теоретической информацией. В этой связи тот же набор потенциалов может быть надежно использован для последующего расчета твердых растворов лишь моноклинных модификаций ZrO₂-HfO₂.

3.4.4. Разработка модели потенциалов и моделирование структуры и свойств оксидов группы рутила

В структурную группу рутила (рис. 3.21) входят многие простые оксиды: рутил TiO₂, касситерит SnO₂, пиролюзит MnO₂, платтнерит PbO₂,

$HfO_2 P2_1/c$				HfO ₂ Pnam			
Параметр	Расчет	Эксп.1	ab-initio ²	Параметр	Расчет (15 ГПа)	Эксп.4	ab- initio ²
V (Å ³)	138.828	138.4169	139.757	V (Å ³)	111.558	118.608	122.975
<i>a</i> (Å)	5.141	5.119	5.132	a (Å)	5.359	5.554	5.48
b (Å)	5.171	5.170	5.189	b (Å)	6.458	6.457	6.68
c (Å)	5.288	5.298	5.307	c (Å)	3.223	3.307	3.36
β (°)	99.04	99.18	99.78	HfO ₂ P4 ₂ /nmc			
	HfO ₂ I	Pbca		Параметр	Іараметр Расчет Эксп		Эксп. ¹
Параметр	Расчет (7 ГПа)	ab-initio ²	ab-initio ³	V (Å ³)	63.725	7	0.540
V (Å ³)	254.522	275.682	280.299	a (Å)	3.551		3.652
a (Å)	10.112	10.22	10.215	c (Å)	5.065		5.289
<i>b</i> (Å)	4.963	5.31	5.324	HfO ₂ Fm3m			
c (Å)	5.071	5.08	5.154	V (Å ³)	128.71	1 1	31.097

Таблица 3.42. Рассчитанные параметры элементарных ячеек полиморфных модификаций HfO₂

¹Adams D.M. et al., 1991, ² Foster A.S. et. al., 2002, ³ Joongoo Kang et al., 2003, ⁴ Haines J. et. al., 1997

аргутит GeO₂, стишовит SiO₂, парателлурит TeO₂ и др. Эти соединения существенно варьируют по степени ионности связи М-О. В пределах октаэдра MO₆ наблюдается два типа связей М-О, различных по длине (два расстояния R_1 и четыре расстояния R_2). Анионы при этом координируются тремя катионами (один на расстоянии R_1 и два на расстоянии R_2), находясь с ними в одной плоскости. Расстояния М-М между октаэдрами соседних колонок примерно на 20 % длиннее, чем в пределах колонок.

Обзор предшествующих работ

Рутил и касситерит неоднократно и с переменным успехом подвергались структурному моделированию методом межатомных потенциалов. В статье [*Post J.E., Burnham C.W.*, 1986] для моделирования структуры рутила была использована ионная модель с зарядами атомов, равными формальным (+4 и -2). Кроме того, были учтены короткодействующие силы отталкивания. Параметры потенциала отталкивания (табл. 3.41) найдены из расчетов в модели модифицированного электронного газа (*МЭГ*). Расчеты проводились с помощью компьютерной программы WMIN [Busing W.R., 1981]. В рамках данной модели вычислены структурные и упругие свойства рутила (табл. 3.44). Параметры ячейки сходятся с экспериментальными данными в пределах нескольких процентов, в то время как искажение октаэдра вычислено неверно: R_1 (Ti-O)> R_2 (Ti-O), экспериментально установлено обратное соотношение. Значения упругих свойств и модуля упругости рутила завышены, что является типичным недостатком чисто ионной модели.

В работе [*Catlow C.R.A. et al.*, 1982] для оптимизации структуры и свойств рутила также использовалась ионная модель с формальными зарядами ионов (табл. 3.43). Для описания ближнего взаимодействия

Таблица 3.43. Модели потенциалов,	использованные	для атомистиче	ского
моделирования рутила и касситерита			

		T	iО ₂ -рутил			SnO ₂	
Параметр	[Catlow C.R.A. et al., 1982]	[Post J.E., Burnham C.W., 1986]	[Урусов В.С. и др., 1994]	[Kim DW. et al., 1996]	[Hallil A. et al., 2006]*	[Freeman C.M., Catlow C.R.A., 1990]	[Урусов В.С. и др., 1994]
f _{M-O}	1.0	1.0	0.775	0.6	0.63	1.0	0.815
А ₀₋₀ , эВ	22764.3	1866.52	22764.3	0.0156	540.6167	15123.6	22764.3
ρ_{0-0} , Å	0.149	0.3086	0.149	4.017	0.3489	0.2230	0.149
С ₀₋₀ , эВ·Å ⁶	27.063	-	27.063	0.01734	0.0	28.43	27.063
А _{м-0} , эВ	656.74	4315.47	626	0.0121	-	1056.8	1700
ρ _{м-0} , Å	0.40431	0.2639	0.37	3.0123	-	0.3683	0.315
\overline{C}_{M-O} , $\Im B \cdot \mathring{A}^{6}$	-	-	0.0	-	-	0.0	0.0
А _{м-м} , эВ	-	-	-	0.0087	-	-	-
$\rho_{\text{M-M}}, \text{\AA}$	-	-	-	2.0076	-	-	-
, эВ·Å ⁶	-	-	-	-	-	-	-
<i>D</i> _{м-0} , эВ	-	-	-	1.1280	-	-	-
$\sigma_{\rm M-O}^{}, {\rm \AA}^{-1}$	-	-	1	2.00	-	-	-
<i>R</i> _{0 м-0,} Å	-	-	-	1.88	-	-	-
$K_{\rm M}$, $3B/{\rm \AA}^2$	65974.0		-	-	_	2037.8	-
K_{0} эВ/Å ²	18,413	-	-	-	-	23.09	-
$q_{_{\mathrm{M}}$ -оболочка, е	-35.863	-	_	-	-	1.58	-
$q_{\text{O-оболочка}}, e$	-2.38856	-	-	-	-	-2.47	-

* В работе [Hallil A. et al., 2006] использовался дополнительно усложненный многочастичный потенциал Ті-О

использован потенциал Борна–Майера, а для учета поляризуемостей вводилась оболочечная модель. Оптимизация структуры рутила проводилась в компьютерной программе CASCADE [Leslie M., 1984], касситерита – в программе HADES III, разработанной авторами работы [Freeman C.M., Catlow C.R.A., 1990]. Ими были вычислены структурные и упругие свойства рутила и касситерита (табл. 3.44 и 3.45).

В ранней работе авторов [*Урусов В.С. и др.*, 1994] опробовано несколько вариантов для моделирования структурных и упругих свойств TiO₂ и SnO₂, в том числе частично-ковалентных. Наиболее удачной оказалась модель со степенью ионности связи М-О f = 0.775. Для описания взаимодействия Ti-O и O-O был использован потенциал Букингема. Оптимизация структур TiO₂ и SnO₂ и расчет их свойств проводились с помощью программы METAPOCS [*Parker S.C.*, 1983], адаптированной для PC. Точность воспроизведения модуля упругости по предложенной модели была не хуже 6 %, а упругих констант – не

	Эксперимент [Park M. et al., 1975; Ahrens T. J. (ed.), 1995]	[Catlow C.R.A. et al., 1982]	[Post J.E., Burnham C.W., 1986]	[Урусов В.С. и др., 1994]	[Kim DW. et al., 1996]	[Hallil A. et al., 2006]
<i>a</i> , Å	4.594	-	4.491	4.594	4.593	4.581
<i>c</i> , Å	2.959	-	3.063	2.959	2.959	2.966
<i>x</i> (O)	0.305	, -	0.307	0.306	0.303	0.3025
$V, Å^3$	62.449	-	61.78	62.449	62.422	62.243
$R_1, Å$	1.9486	-	1.9616	1.9436	1.96	1.959
R_2 , Å	1.98	-	1.9498	1.9881	1.96	1.960
С ₁₁ , ГПа	269	253	571	237	-	29.3
С _{12,} ГПа	177	178	315	200	-	20.3
С _{13.} ГПа	148	209	243	109	-	16.4
С _{33,} ГПа	482	779	1106	524	-	40.0
С ₄₄ , ГПа	124	92	254	80	-	12.8
С ₆₆ , ГПа	193	221	354	199	-	18.3
К, ГПа	218.6	-	427.9	203.9	230	228.0
<i>Е_{стр}</i> , эВ	-123.95	-109.9	-109.8	-66.26	-	-
Е, эВ	-19.8	-	-	-15.6*	-	-19.9

Таблица 3.44. Сравнение экспериментальных и вычисленных свойств TiO,

* Значения, оцененные по программе VALUES.

r	T	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	Эксперимент [<i>Park M. et al.,</i> 1975; <i>Ahrens T.J.,</i> Ed., 1995]	[Freeman C.M., Cat- low C.R.A., 1990]	[Урусов В.С. и др., 1994]
<i>a</i> , Å	4.737	4.7060	4.737
<i>c</i> , Å	3.186	3.3100	3.186
<i>x</i> (O)	0.306	0.304	0.308
$R_1, Å$	2.0474	2.0499	2.063
<i>R</i> ₂ , Å	2.0575	2.0559	2.047
	71.559	73.306	71.559
С ₁₁ , ГПа	26.3	29.9	23.2
С _{12.} ГПа	17.8	21.2	21.9
С _{13.} ГПа	15.6	19.8	14.0
	45.0	52.2	52.0
С ₄₄ , ГПа	10.3	11.2	9.3
С ₆₆ , ГПа	20.8	22.8	21.4
<i>К</i> , ГПа	217.7	253.4	220.5
<i>Е</i> _{стр} , эВ	-120.7	-110.62	-75.08
Е, эВ	-14.3	-	-15.2*

Таблица 3.45. Сравнение экспериментальных и вычисленных свойств SnO,

* Значения, оцененные по программе VALUES

хуже 30 % при правильном описании структурных параметров (табл. 3.44 и 3.45).

В работе [*Kim D.-W. et al.*, 1996] проведено компьютерное моделирование структуры рутила с помощью метода молекулярной динамики в рамках сверхъячейки размерностью $4 \times 4 \times 6$. При этом использовалась программа MXDORTO, разработанная авторами работы. Потенциал межатомного взаимодействия, описывающий короткодействующие силы отталкивания и дисперсионные Ван-дер-Ваальса, был в целом аналогичен потенциалу Букингема и имел следующий вид:

$$V_{ij}^{\mathcal{B}}(R_{ij}) = A_{ij} \exp((a_{ij} - R_{ij})/\rho_{ij}) - C_{ij}/R_{ij}^{6}, \qquad (3.1)$$

где a_{ij} – подгоночный параметр, равный 3.012 Å, 4.017 Å и 2.008 Å для взаимодействий О-Ті, О-О и Ті-Ті соответственно. Также учитывалось ковалентное взаимодействие в форме потенциала Морзе. В работе [*Kim D.-W. et al.*, 1996] рассчитаны структурные, упругие (табл. 3.44) и термодинамические свойства рутила, а также изменение его мольного объема под действием температуры и давления.

В статье [Hallil A. et al., 2006] различные модели межатомных атомистических потенциалов, используемые для моделирования свойств оксидов-изоляторов, пересмотрены на примере рутила TiO₂. Авторы данной статьи подробно исследовали подход с изменяющимися зарядами в рамках схемы выравнивания зарядов *QEq* [Rappe A.K., Goddard III W.A., 1991], в рамках которой заряды ионов имеют возможность изменяться в определенных пределах в зависимости от локального окружения атомов (с учетом экранирования кулоновского взаимодействия на малых расстояниях). В этой статье утверждается, что потенциал Морзе не подходит для описания взаимодействия О-О, а парные атомистические потенциалы, характеризующие взаимодействие Ті-О, неприменимы для описания дефектов. В результате была выбрана модель, в рамках которой электростатическое взаимодействие описано с помощью *QEq*-схемы, О-О взаимодействие – с использованием потенциала Букингема (табл. 3.43), а Ті-О взаимодействие – в виде многочастичного потенциала достаточно сложной формы.

Параметры потенциалов были оптимизированы методом Монте-Карло с помощью программного комплекса SMASH, разработанного авторами статьи. Эффективность данной модели проверена на основе сравнения полученных результатов с экспериментальными данными: по упругим свойствам, энергетике образования кислородной вакансии и поверхности (110) кристалла рутила. В работе оценено значение энергии атомизации рутила E = -19.9 эВ (для его точного определения необходимо знать значения энергии частичной ионизации $Ti^0 \rightarrow Ti^{+2.52}$ и энергию сродства кислорода к электронам в диапазоне $O^0 \rightarrow O^{-1.26}$). Так как в описываемой работе это сделано с помощью интерполяции значений энергии ионизации Ti и O с различными целочисленными зарядами, то полученное значение *E*, почти точно совпадающее с опытом, может считаться лишь оценочным.

Оптимизация согласованных моделей потенциалов для рутила и касситерита

Вследствие существенной разницы в электрооотрицательностях атомов кислорода и металлов Ті и Sn связь М-О носит существенно ионный характер. Поэтому для моделирования рутила и касситерита лишь в первом приближении опробовалась ионная модель. Проведенные предварительные расчеты показали, что ионная модель с оптимизированными потенциалами в форме Букингема и добавлением оболочек к остовам атомов кислорода и металлов хорошо описывает структурные и термодинамические свойства рутила и касситерита, но упругие свойства оказываются сильно завышенными. Так, рассчитан-

ный модуль всестороннего сжатия для рутила составил 338.7 ГПа (эксперимент – 218.6), а для касситерита – 315.2 (эксперимент – 217.7). В связи с этим встал вопрос о снижении формальных зарядов. При выборе величин зарядов мы ориентировались на наши более ранние работы [Урусов В.С. и др., 1994] и литературные данные [Silvi B. et al., 1991; Mimaki J. et al., 2000]. Так, при моделировании касситерита методом молекулярных орбиталей в работе [Mimaki J. et al., 2000] был вычислен эффективный заряд Sn, равный +2.45e, что соответствует степени ионности SnO, f = 0.61. В то же время моделирование рутила методом Хартри-Фока в работе [Silvi B. et al., 1991] дает заряд Ті. равный +2.6e (f = 0.65). Проведенные тестовые расчеты показали, что наилучшее согласие экспериментальных и расчетных значений структурных, упругих и термодинамических характеристик этих оксидов удается достичь при зарядах Ті и Sn +2.8e, а кислорода - -1.4e. Для учета ковалентного связывания был использован потенциал Морзе. Итоговые значения параметров межатомных потенциалов приведены в табл. 3.46, а результаты расчета в сравнении с экспериментальными данными – в табл. 3.47 и на рис. 3.30.

	Потенциал Букингема					
	А, эВ	<i>ρ</i> , Å	<i>С</i> , эВ·Å ⁶	Область действия, Å		
Ti-O	1078.9341	0.2769	0.00	12.0		
Sn-O	933.7441	0.3082	0.00	12.0		
0-0	1011.4306	0.3510	28.43	12.0		
		Потенциал Мор	зе			
	<i>D</i> , эВ	σ, Å-1	$R_0, Å$	Область действия, Å		
Ti-O	0.1	3.6	2.0	12.0		
Sn-O	0.27	3.6	2.0	12.0		
		Гармонический пот	енциал			
	<i>q</i> остов, <i>е</i>	q оболочка, е	<i>К</i> , эВ/Ų			
Ti	0.38	2.42	19.5	-		
Sn	0.38	2.42	100000.0	-		
0	0.29	-1.69	23.09	-		

Таблица 3.46. Параметры согласованного набора потенциалов межатомного взаимодействия для моделирования TiO₂ и SnO₂

17	TiC) ₂	SnO ₂		
Параметр	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	
a, Å	4.5943	4.5993	4.737	4.7623	
<i>c</i> , Å	2.9586	2.9857	3.187	3.1591	
Хостов	0.305	0.3048	0.306	0.3036	
<i>Х</i> оболочка	-	0.3084	-	0.3059	
V, Å ³	62.449	63.158	71.559	71.645	
С ₁₁ , ГПа	26.9	32.0	26.3	31.7	
С ₁₂ , ГПа	17.7	10.8	17.8	16.6	
С ₁₃ , ГПа	14.8	18.6	15.6	14.4	
С ₃₃ , ГПа	48.2	56.4	45.0	49.2	
С ₄₄ , ГПа	12.4	13.7	10.3	13.5	
С ₆₆ , ГПа	19.3	15.9	20.8	17.6	
К, ГПа	218.6	226.6	217.7	223.2	
эВ	-	-60.770	-	-58.058	

Таблица 3.47. Сравнение экспериментальных [Park M. et al., 1975; Ahrens T.J, Ed., 1995] и вычисленных структурных и упругих свойств TiO₂ и SnO₂



Рис. 3.30. Сравнение зависимостей энтропии $S_{\rm T}$ TiO₂ и SnO₂ от температуры *T*, вычисленных в рамках согласованной модели (сплошные линии) и полученных экспериментально [*Robie R.A., Hemingway B.S.*, 1995] (штрихпунктирные линии).

Как видно из рисунка и таблиц, разработанная для рутила и касситерита согласованная модель межатомных потенциалов неплохо описывает их упругие, структурные и термодинамические свойства и может быть использована для проведения дальнейших расчетов свойств твердых растворов в системе SnO₂-TiO₂.

3.4.5. Разработка согласованной модели для оксидов щелочноземельных металлов со структурой галита

Природные и синтетические оксиды с общей формулой МО (всего около трех десятков) кристаллизуются в четырех известных структурных типах: галита NaCl, вюрцита ZnS, глета PbO и тенорита CuO. однако в структурном типе галита (пр. гр. Fm3m) кристаллизуется по меньшей мере две трети из них [Liu L.-G., Bassett W.A., 1986]. Наиболее известными из них являются периклаз MgO, вюстит FeO, магнезиовюстит (Fe,Mg)O, известь CaO, монтепорит CdO, манганозит MnO, бунзенит NiO, а также CoO, BaO, SrO и EuO [Hazen R.M., Prewitt C.T., 1977]. Благодаря простоте своей кристаллической структуры, широким возможностям для разнообразных катионных замещений они являются отличными модельными объектами для изучения наиболее фундаментальных законов кристаллохимии, в том числе теории изоморфизма. Именно для них феноменологическая теория твердых растворов замещения разработана наиболее полно. Вполне естественно, что эти соединения являются одними из наиболее изученных объектов и методом атомных потенциалов, тем более что для некоторых из них наиболее простая ионная модель может быть применена вполне обоснованно. Так, еще в 1979 г. Макродт и Стюарт [Mackrodt W.C., Stewart *R.F.*, 1979] исследовали кристаллическую структуру периклаза и энергетику вхождения в него изолированных примесей. В работе [Sangster *M.J.L., Stoneham A.M.*, 1981] для моделирования структур MgO, CaO, SrO, BaO, MnO, FeO, CoO и NiO использовалась оболочечная модель межатомных потенциалов. Параметры потенциалов оптимизировались с учетом диэлектрических констант и структурных параметров кристаллов. Потенциал О-О, полученный с учетом поляризации оболочки атома кислорода, был один и тот же для всех этих кристаллических структур. Используя модель Мотта-Литлтона, авторы также оценили значения энергии образования примесных ионов Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ в структурах CaO, SrO, BaO. Многочисленные работы посвящены изучению твердых растворов в этих системах, в том числе и методами ab initio, молекулярной динамики и межатомных потенциалов. Однако критический анализ этих работ потребовал разработки собственной согласованной модели парных потенциалов, пригодной для изучения свойств смешения различных бинарных твердых растворов в широком диапазоне составов. Такая модель разработана в серии публикаций авторов с коллегами [Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н., 2002, 2003, 2008; Петрова Т.Г., 2004].

В разрабатываемой модели короткодействующие вклады в парные потенциалы взаимодействия традиционно выбраны в форме алгебраической суммы потенциалов Букингема и Морзе. При этом тестировались как формально ионная модель, так и две модели с парциальными зарядами ионов равными ±1.7е и ±1.4е, что соответствует степеням ионности f связи Me-O 1.0, 0.85 и 0.7. Тестовые расчеты показали, что чисто ионная модель, несмотря на хорошее согласие параметров элементарной ячейки с экспериментом, является слишком «жесткой»: значение модуля сжатия К в такой модели получается сильно завышенным. Модели парных потенциалов с учетом частичной ковалентности химической связи гораздо лучше описывают упругие свойства кристаллов, при этом хорошее согласие с опытом достигается как при f =0.85, так и при f = 0.7. Однако с учетом многочисленных свидетельств о высокой степени ионности связи в изучаемых оксидах предпочтение было отдано модели с f = 0.85. Итоговые параметры межатомных потенциалов, полученные их оптимизацией к кристаллическим структурам и упругим свойствам CaO, MgO, SrO, MnO и BaO, приведены в табл. 3.48. Область действия короткодействующих потенциалов, приведенных в таблице, выбрана в 12 Å.

Потенциал	А, эВ D, эВ	$ ho, { m \AA} \sigma, { m \AA}^{-1}$	$\begin{array}{c} C, \mathbf{\overline{9B}} \cdot \mathbf{\mathring{A}}^6 \\ R_0, \mathbf{\mathring{A}} \end{array}$
Mg-O (Букингем)	829.49	0.3062	0.0
Mg-O (Морзе)	0.0004	3.76	2.2
Mn-O (Букингем)	1015.93	0.3092	0.0
Mn-O (Морзе)	0.0100	3.92	2.3
Са-О (Букингем)	965.74	0.3322	0.0
Са-О (Морзе)	0.0070	4.15	2.5
Sr-O (Букингем)	1002.20	0.3484	0.000
Sr-O (Морзе)	0.0140	2.87	2.6
Ва-О (Букингем)	1477.39	0.3500	0.000
Ва-О (Морзе)	0.0207	2.86	2.8
О-О (Букингем)	22764.0	0.149	27.88

Таблица 3.48. Параметры потенциалов межатомного взаимодействия для моделирования структур MgO, MnO, CaO, SrO и BaO

В табл. 3.49 приведены рассчитанные значения параметров элементарной ячейки, объем и модуль сжатия, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными, обзор которых подробно сделан в статье [Urusov V.S., 2000].

Для всех изучаемых оксидов рассчитаны температурные зависимости энтропии $S_{\rm T}$ в интервале 298 – 1500 К (табл. 3.50). Как видно из таблицы, рассчитанные величины обнаруживают хорошее согласие с экспериментальными значениями [*Robie R.A., Hemingway B.S.*, 1995] при низких температурах, а при высоких расхождение между экспериментом и теоретическим расчетом достигает 15 % и более (SrO, BaO и MnO).

	a, Å	V, см ³ /моль	<i>U</i> , кДж/моль	К, ГПа
MgO (эксп.)	4.212	11.25	-	160
MgO (reop.)	4.204	11.19	-2529	165
MnO (эксп.)	4.446	13.22	-	151
MnO (reop.)	4.446	13.22	-2735	154
СаО (эксп.)	4.810	16.76	-	115
CaO (reop.)	4.812	16.78	-2860	115
SrO (эксп.)	5.140	20.45	-	87
SrO (teop.)	5.114	20.14	-2347	88
ВаО (эксп.)	5.522	25.35	-	71
ВаО (теор.)	5.522	25.35	-2236	74

Таблица 3.49. Параметры *а*, мольные объемы *V*, структурная энергия *U*, модули всестороннего сжатия *K* для чистых MgO, MnO, CaO, SrO и BaO

Таблица 3.50. Рассчитанная энтропия $S_{\rm T}\,$ для MgO, CaO, SrO, BaO и MnO в сравнении с экспериментальными данными, Дж/моль К

	MgO		CaO		SrO		BaO		MnO	
1, K	эксп.	теор.								
298	27.7	26.9	35.6	38.1	51.3	55.5	58.0	72.1	37.0	59.7
600	56.8	57.1	66.3	71.1	83.5	89.8	90.5	107.3	65.5	92.8
900	75.8	76.9	85.7	92.2	103.2	111.6	110.2	129.5	85.5	113.8
1200	89.7	91.6	99.7	107.6	117.4	127.8	124.4	146.0	99.9	129.5
1500	100.7	103.3	110.7	119.8	128.4	140.9	135.5	159.4	111.1	142.2

Однако, принимая во внимание, что колебательная энтропия смешения твердых растворов $\Delta S_{\text{кол}}$ является разностной величиной, то такие отклонения энтропии чистых компонентов от правильных значений погасят друг друга и полученные значения энтропии для чистых оксидов можно использовать в дальнейших вычислениях свойств их твердых растворов (глава 5).

3.4.6. Согласованная модель для галита и сильвина

С учетом того что химическая связь в хлоридах Na и K (галит и сильвин) носит еще более ионный характер, чем в изоструктурных им оксидах, было принято решение не вводить в межионное взаимодействие ковалентную составляющую, т.е. заряды ионов были целочисленными: Na⁺Cl⁻ и K⁺Cl⁻. Более того, пробные расчеты показали, что отталкивание во второй координационной сфере Me-Me и Cl-Cl может быть описано исключительно электростатическими силами. В связи с этим в модели короткодействующих потенциалов были использованы только потенциалы Букингема Me-Cl. Их параметры получены оптимизацией с использованием экспериментальных значений свойств NaCl и KCl, а именно параметра ячейки *a* [*Barett W.T., Wallace W.E.*, 1954], упругих констант C_{11} , C_{12} , C_{44} , модуля всестороннего сжатия *K* [*Ahrens T.J.* Ed., 1995], колебательной энтропии S_{T} [*Robie R.A., Hemingway B.S.*, 1995] и изохорной теплоемкости C_{V} [*Ahrens T.J.* (ed.), 1995]. Итоговые значения параметров потенциалов Букингема составили: $A_{\text{NaCl}} = 1320$ эВ, $\rho_{\text{NaCl}} = 0.315$ Å, $C_{\text{NaCl}} = 3.54$ эВ·Å⁶, $A_{\text{KCl}} = 2340$ эВ, $\rho_{\text{KCl}} = 0.325$ Å, $C_{\text{KCl}} = 12.5$ эВ Å⁶ [*Урусов В.С. и др.*, 2007]. В табл. 3.51, 3.52 и на рис. 3.31 приведены рассчитанные по программе GULP3.0

	Галит ((NaCl)	Сильвин (КСІ)		
эксперимент р		расчет	эксперимент	расчет	
<i>a</i> , Å	5.640	5.640	6.293	6.293	
V, Å ³	44.852	44.867	62.262	62.397	
<i>К</i> , ГПа	23.8	24.9	17.5	17.9	
С _{11,} ГПа	49.5	49.1	40.1	37.6	
С _{12,} ГПа	13.2	12.8	6.6	8.2	
С _{44,} ГПа	12.8	12.8	6.4	8.2	
<i>U</i> , кДж/моль	-766.8	-766.3	-695.5	-695.1	

Таблица 3.51. Сравнение рассчитанных и экспериментальных структурных и упругих свойств NaCl и KCl и энергии решетки U [*Урусов В.С. и др.*, 2007]

Таблица 3.52. Зависимости изохорной теплоемкости C_v от температуры, пересчитанные из экспериментальных величин C_p и рассчитанные в программе GULP для NaCl и KCl

<i>Т,</i> К	<i>С_v,</i> Дж/(мол	ь∙К) NaCl	С _у , Дж/(моль·К) КСІ		
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	
300	48.029	47.544	48.979	48.442	
400	48.438	48.544	49.874	49.065	
500	48.497	49.02	50.247	49.358	
600	48.497	49.282	50.396	49.519	
700	48.380	49.441	50.470	49.616	
800	48.438	49.545	50.918	49.679	



Рис. 3.31. Сравнение зависимостей энтропии S_T NaCl и KCl от температуры T, вычисленных в программе GULP (сплошные линии) и полученных экспериментально (штрихпунктир).

значения структурных и термодинамических параметров галита и сильвина в сравнении с экспериментальными данными [Barett W.T., Wallace W.E., 1954; Ahrens T.J. (ed.), 1995; Robie R.A., Hemingway B.S., 1995]. Напомним, что теоретически рассчитывают теплоемкость при постоянном объеме C_{γ} , а на практике измеряют теплоемкость при постоянном давлении C_{γ} , поэтому для оценки правильности нахождения

значений изохорной теплоемкости необходимо пересчитать $C_{\rm v}$ в $C_{\rm p}$ в соответствии с формулой (1.9).

Из анализа представленных результатов моделирования можно заключить, что разработанная модель обеспечивает точное описание кристаллической структуры и упругих свойств NaCl и KCl, а также энергии решетки U. Температурные зависимости теплоемкости хорошо согласуются с экспериментом. Зависимости энтропии от температуры испытывают систематические отклонения от экспериментальных значений, что связано, вероятно, с чрезмерной простотой набора парных потенциалов. Тем не менее разность S_{KCl} - S_{NaCl} почти в точности соответствует экспериментально наблюдаемой (рис. 3.31), что позволяет использовать предлагаемую модель ионных потенциалов для дальнейшего моделирования твердых растворов в бинарной изоморфной системе галит–сильвин.
ГЛАВА 4

ПРЕДСКАЗАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ФОРМ ВХОЖДЕНИЯ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПОЗИЦИЙ ПРИМЕСНЫХ И СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ

В главе представлены результаты расчетов точечных дефектов (изолированных примесей, вакансий, интерстиций и их ассоциатов) в ряде изучаемых кристаллов. Возможности ионного приближения демонстрируются на чисто геометрических аспектах моделирования кристаллов со структурными несовершенствами – определения геометрии области дефекта в районе примесных атомов Fe³⁺ в структурах касситерита SnO₂ и ильменита FeTiO₃. Для количественных оценок энергии дефектов и позиций собственных и примесных точечных дефектов в минералах и неорганических соединениях разных классов используются разработанные в главе 3 собственные наборы межатомных потенциалов, основанные на частично ковалентном приближении с нецелочисленными зарядами атомов.

4.1. ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПОЗИЦИЙ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА В СТРУКТУРЕ КАССИТЕРИТА SnO,

Вопрос локализации атомов железа в структуре диоксида олова SnO_2 остается до настоящего времени неполностью закрытым, несмотря на значительные усилия, предпринимаемые для решения этого вопроса различными исследователями. Господствует точка зрения, что среди всех возможных схем изоморфизма преимущественно реализуется следующая: $2Sn^{4+} \rightarrow 2Fe^{3+} + \Box(O^2)$. При этом атомы железа занимают два соседних вдоль оси *с* кислородных октаэдра, а кислородная вакансия образуется на общем для этих октаэдров ребре. Многочис-

ленные экспериментальные и теоретические данные говорят в пользу этой гипотезы. С другой стороны, наблюдаемое ограниченное вхождение ионов Fe в структуру чистого диоксида олова и образование в этой системе суперпарамагнитных мелкодисперсных частиц оксидов железа не позволяют утверждать это однозначно.

Для подтверждения этого предположения существует возможность провести сопоставление рассчитанных значений градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах Fe и восстановленных в результате обработки экспериментальных мёссбауэровских спектров. Такое сопоставление проведено в 1991 г. [Русаков В.С., Храмов Д.А., 1991]. Выяснилось, что такая схема зарядовой компенсации хорошо согласуется с экспериментальной мёссбауэровской информацией. Однако совершенно очевилно, что используемая в той работе модель точечных зарядов (МТЗ) в чисто ионном приближении с учетом исключительно решеточного вклада в ГЭП является очень грубой. Это связано с неучетом реального характера распределения электронной плотности в кристалле: атомы трактовались как материальные точки, несущие или формальный, или эффективный заряд, эффекты зарядов на связях не рассматривались, структурные изменения в области дефекта не учитывались. Результаты подобных расчетов обычно далеки от наблюдаемых в мёссбауэровском эксперименте значений ГЭП (как было показано в работе с участием авторов [Еремин Н.Н. и др., 1993] различия могут достигать 500-800 %). В связи с этим, наблюдаемое в работе [Русаков В.С., Храмов Д.А, 1991] совпадение рассчитанных и восстановленных из мёссбауэровского эксперимента значений ГЭП является, вероятно, случайностью.

Впоследствии авторами с коллегами на ряде примеров [*Храмов Д.А.* и др., 1994; *Еремин Н.Н. и др.*, 1996; *Еремин Н.Н. и др.*, 2002] было продемонстрировано, что главный вклад в ГЭП вносят области избыточной электронной плотности, наблюдаемые на картах ДЭП, восстанавливаемых из рентгеновского дифракционного эксперимента. Использование информации о зарядовом перераспределении в межатомном пространстве путем введения дополнительных подрешеток, имитирующих эти области, позволило с прекрасной точностью воспроизвести наблюдаемые величины ГЭП на ядрах олова в SnO₂, TiO₂ (допированным 1 % Sn), а также в малаяите CaSnOSiO₄. Было показано, что для корректного использования МТЗ и описания реально наблюдаемой величины ГЭП на исследуемых ядрах необходимо точно знать геометрию атомного окружения вокруг точки наблюдения, использовать по возможности эффективные, а не формальные заряды атомов, а также привлекать количественную информацию о зарядовом перераспределении в окрестности исследуемого ядра, получаемую из обработки

данных рентгеновского эксперимента. В связи с этим потребовался некоторый пересмотр результатов [Русаков В.С., Храмов Д.А. 1991]. Для точного задания координат атомов в области кристаллического дефекта нами было проведено структурное моделирование диоксида олова с точечным дефектом $2Sn^{4+} = 2Fe^{3+} + \Box(O^{2-})$. Моделирование осуществлялось по модифицированной версии программы METAPOCS, позволяющей рассчитывать кристаллическую структуру, содержащую в элементарной ячейке до 400 атомов. Так как задача моделирования заключалась лишь в уточнении координат атомов в области дефекта, то было принято решение не усложнять модель потенциалов и воспользоваться разработанными специально для касситерита ионными потенциалами из работы [Freeman C.M., Catlow C.R.A., 1990]. Этот выбор обусловлен, во-первых, тем, что набор потенциалов Букингема, отлично воспроизводящий структуру SnO₂, был дополнен согласован-ными потенциалами М-О для ряда атомов, в том числе Fe³⁺ (полученным при оптимизации структуры гематита с идентичным касситериту отталкиванием кислород-кислород). Во-вторых, использование формальных зарядов ионов позволило обойти проблему согласования заряда дефектной области при гетеровалентных замещениях, что часто наблюдается для моделей с нецелочисленными зарядами. Параметры потенциалов Букингема были равны: $A_{\text{sn-O}} = 1056.8 \text{ эВ}, \rho_{\text{sn-O}} = 0.3683 \text{ Å}$ (C = 0), $A_{\text{Fe-O}} = 1102.4 \text{ эB}, \rho_{\text{Fe-O}} = 0.3299 \text{ Å}, (<math>C = 0$), $A_{\text{O-O}} = 15123.6 \text{ эB}, \rho_{\text{O-O}} = 0.223 \text{ Å}, C_{\text{O-O}} = 28.43.$

Для расчета локальных координат дефектной области была выбрана $3 \times 3 \times 4$ сверхъячейка касситерита, содержащая 216 атомов (a = 14.20 Å, b = 14.20 Å, c = 12.76 Å). Внутри такой ячейки, содержащей 70 атомов Sn, 143 атома O, 2 атома Fe и кислородную вакансию, все симметрийные ограничения были сняты, что позволило всем атомам смещаться независимо в процессе оптимизации. Так как параметры сверхъячейки были существенно больше, чем выбранная зона действия короткодействующих потенциалов (7 Å), то с хорошей степенью приближения можно было считать предложенную модель расчета в сверхъячейке как моделирование изолированного кластера Fe³⁺- \Box (O²⁻)-Fe³⁺ в структуре касситерита. Результаты расчета такого дефектного центра приведены в табл. 4.1 и на рис. 4.1, a.

Как видно из таблицы и рисунка, ионы Fe^{3+} смещаются в противоположных друг от друга направлениях, а находящийся между ними анион кислорода стремится к линии, соединяющей катионы Fe, но не достигает ее. В результате таких смещений FeO_5 полиэдры приобретают форму слегка искаженных тетрагональных пирамид (рис. 4.1, δ). Оптимизированные координаты дефектного кластера (табл. 4.1) были использованы впоследствии [*Еремин Н.Н. и др.*, 1997] для расчета градиентов элек-

	Исходные координаты		Конечные координаты			
	x/a*	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c*
И- Г- ³⁺	1.5	1.5	1.5	1.53148	1.53148	1.46585
ионы ге	1.5	1.5	2.5	1.53148	1.53148	2.53211
	1.306	1.306	1.0	1.30894	1.30894	0.99918
	1.694	1.694	1.0	1.69997	1.69997	0.99918
	1.194	1.806	1.5	1.19707	1.79134	1.50587
	1.806	1.194	1.5	1.79134	1.19707	1.50587
Ионы О ²⁻	1.806	1.194	2.5	1.79134	1.19707	2.49211
	1.194	1.806	2.5	1.19707	1.79134	2.49211
	1.694	1.694	2.0	1.66677	1.66677	1.99898
	1.694	1.694	3.0	1.69997	1.69997	3.01587
	1.306	1.306	3.0	1.30894	1.30894	2.99870

Таблица 4.1. Начальная и конечная геометрия дефектного центра Fe₂O₁₀ в структуре касситерита (координаты приведены в долях элементарной ячейки SnO₂)

трического поля на ядрах ⁵⁷Fe в структуре диоксида олова по программе LATTICE [*Rusakov V.S., Chistyakova N.I., Khramov D.A.*, 1992; *Русаков В.С.*, 2000]. Было отмечено, что использование такого оптимизированного кластера существенно улучшает согласие между рассчитанным и экспериментальным значениями ГЭП на ядре ⁵⁷Fe в SnO₃.

Проведенное структурное компьютерное моделирование альтернативных схем образования дефекта, представленных в работе [*Храмов Д.А. и др.*, 1991] показало, что они приводят либо к неустойчивости сверхьячейки, либо к гораздо большим энергетическим затратам. Это говорит в пользу того, что используемая схема замещения с образованием вакансии между внедренными ионами Fe³⁺ является наиболее вероятной.

4.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНЫХ ЦЕНТРОВ В СТРУКТУРЕ ИЛЬМЕНИТА

Идеальная структура ильменита составлена чередующимися вдоль оси c слоями Fe²⁺- и Ti⁴⁺- октаэдров, расположенных по корундовому мотиву (рис. 4.2, цветная вклейка). Такая субслоистая модель структуры соответствует пространственной группе R3 [Доливо-Добровольский B.B., 1999]. Реальной структуре ильменита свойственны изо- и гетеровалентные замещения, вакансии, антиструктурные и другие точечные



Рис. 4.1. Смещение атомов в дефектном центре $Fe_2O_{10}(a)$ и полиэдрическое изображение FeO₅ пятивершинников (δ).

дефекты. Ильменит из магматических и метаморфических пород представляет собой твердый раствор FeTiO₃–Fe₂O₃–MgTiO₃–MnTiO₃. При изучении гетеровалентного изоморфизма в ильмените обычно рассматривается только замещение типа Fe²⁺+Ti⁴⁺ \rightarrow 2Fe³⁺. Согласно субслоистой модели, это соответствует образованию гематитовых кластеров вдоль оси *с* [*Еремин Н.Н., Храмов Д.А. и др.,* 1998]. Анализ данных о химическом составе ильменита приводит к выводу о том, что замещение $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + \square$ в слоях Fe²⁺-октаэдров также играет большую роль в его структуре [Гаранин В.К. и др., 1984; Игнатьев В.Д., 1999].

Задача провести моделирование кристаллической структуры и локальных структурных искажений частично окисленного ильменита возникла после того, как в работе [Глазкова М.А., 1996] было обращено внимание на то, что по результатам обработки мёссбауэровских спектров ионы Fe^{2+} по величине соответствующих им изоморфных сдвигов δ можно разделить на две существенно различающиеся группы. К первой группе $Fe^{2+}(1)$ относятся ионы со сдвигами, характерными для октаэдрического кислородного окружения ($\delta = 1.04-1.12$ мм/с). Для

второй группы Fe²⁺(2) значения $\delta \approx 0.9$ мм/с близки к значениям сдвигов, характерным для ионов Fe²⁺ в кислородном тетраэдрическом окружении [Menil F., 1985)]. Число таких ионов увеличивается с ростом концентрации трехвалентного железа. Существует мнение, что ионы Fe³⁺ в структуре ильменита образуют гематитоподобные кластеры [Ishikawa Y. et al., 1985)]. Наличие таких кластеров должно приводить к сильным докальным искажениям структуры, проявляющимся в сжатии элементарной ячейки в направлении оси с, поскольку параметр с гематита существенно меньше, чем неокисленного ильменита (13.748 и 14.020 Å соответственно). В работе [Глазкова М.А., 1996] выдвинуто предположение, что образование ионов группы Fe²⁺(2) связано с тем, что ионы Fe³⁺ сдвигают позиции соседних атомов О, что приводит к «псевдотетраэдрической» координации для ряда ионов Fe²⁺. Однако отсутствие количественной информации о смещениях атомов в области дефектов не позволило уточнить эту модель. Для решения задачи оценки геометрических искажений в дефектной области в работе [Еремин Н.Н., Храмов Д.А. и др., 1998] для моделирования структуры ильменита была выбрана ионная модель, способная воспроизводить кристаллическую структуру, используя сравнительно простой набор парных потенциалов межатомного взаимодействия. При разработке набора парных потенциалов Букингема для моделирования ильменита, изначально были рассчитаны при помощи программы МЕТАРОСЅ более простые структуры минералов: рутила ТіО,, вюстита FeO и гематита Fe₂O₂. В качестве стартовых значений потенциалов О-О и Fe³⁺-О использовались потенциалы из работы [Freeman C.M., Catlow С.R.А., 1990], с успехом примененные при моделировании дефектов Fe³⁺ в касситерите (см. предыдущий раздел). Однако в процессе моделирования простых структур обнаружилось, что О-О потенциал библиотеки Кэтлоу [Schroder K.P. et al., 1992] позволял хорошо описать структуры всех трех минералов, тогда как О-О потенциал из работы [Freeman C.M., Catlow C.R.A., 1990] – только гематита. В связи с этим предпочтение было отдано первому короткодействующему потенциалу. Потенциалы Fe²⁺-O и Ti⁴⁺-O оптимизированы для простых оксидов в работе [Еремин Н.Н., Храмов Д.А. и др., 1998]. Затем они, согласно принципу переносимости (трансферабельности), были использованы при моделировании ильменита без каких-либо изменений. Окончательные значения параметров парных потенциалов, использованных при моделировании идеальной структуры ильменита и дефектной области в кристалле, приведены в табл. 4.2.

Моделирование идеальной структуры ильменита осуществлялось при помощи программ METAPOCS и GULP. Оптимизация шла в режиме постоянного давления. В качестве пробной структуры исполь-

Потенциал Букингема	А, эВ	ρ, Å	<i>С</i> , эВ·Å ⁶	Область действия (Å)
$Fe^{2+} - O$	1207.8	0.3084	0	0-8
$Fe^{3+} - O$	1102.4	0.3299	0	0-8
Ti ⁴⁺ – O	754.2	0.3879	0	0-8
0-0	22764.3	0.149	27.88	0-8

Таблица 4.2. Параметры потенциалов, использованных для моделирования ильменита и его точечных дефектов

зованы экспериментальные данные из [Wechsler B.A., Prewitt C.T., 1984]. Структурные особенности ильменита воспроизвелись довольно успешно, и ошибки в определении координат не превышали 3 %. Важно отметить, что результаты расчета по программам METAPOCS и GULP оказались близкими. Это позволило считать качество проведенного моделирования достаточным для использования аналогичного набора в расчетах дефектов. Для расчетов локальных структурных искажений также использовались обе программы GULP и METAPOCS, что позволило контролировать воспроизводимость результатов расчета.

Моделирование дефектов по программе METAPOCS. Для расчетов точечных дефектов по программе МЕТАРОСЅ была выбрана сверхъячейка, содержащая 9 элементарных ячеек: За×3b×1c. Таким образом, ее параметры составили приблизительно 15 Å во всех направлениях, а число атомов в сверхъячейке – 270. Первоначально было проведено моделирование неискаженной сверхъячейки, результат которого полностью совпал с моделированием чистого ильменита. Затем было проведено моделирование с дефектным гематитовым кластером. Отметим исключительно хорошее согласие с расчетами по программе GULP (разница в расчетах энергии изоморфного замещения Fe²⁺+Ti⁴⁺→2 Fe³⁺ по программам METAPOCS и GULP составила всего 0.06 эВ). Это позволяет сделать вывод, что сверхъячейка с параметрами 15 Å и точечным дефектом в центре позволяет корректно воспроизводить геометрию искажения, даже не используя модель вложенных сфер Мотта-Литтлтона [Mott N.F., Littleton M.J., 1938], реализованную в программе GULP. Однако, учитывая существенную разницу в быстродействии (и возможностях) обеих программ, все последующие вычисления [Игнатьев В.Д., Еремин Н.Н., 1999; Еремин Н.Н., Игнатьев В.Д., Урусов В.С., 2001] проводили по программе GULP1.3 в операционной среде Linux.

<u>Моделирование по программе GULP</u>. Первоначально рассчитывались собственные вакансии и изолированные дефекты замещения Fe[•] (Fe²⁺ \rightarrow Fe³⁺) и Fe' (Ti⁴⁺ \rightarrow Fe³⁺) с эффективными зарядами +1*e* и -1 *e* (в обозначениях Крёгера–Винка • и ' соответственно), а затем электронейтральные замещения. Энергетические характеристики дефектных центров приведены в табл. 4.3. Размер области I (рис. 1.14) был принят равным 7 Å (около 135 атомов), а экранирующей области IIa - 15Å (около 1200 атомов в слое 7–15 Å). Атомные смещения в области IIaне превышали 0.03 Å, что свидетельствует о быстром затухании структурного возмущения. Геометрические характеристики дефектных полиэдров приведены в табл. 4.4. Из таблицы видно, что два «дефектных» октаэдра Fe³⁺O₆ (в Fe²⁺-слое и Ti⁴⁺-слое соответственно) не эквивалентны друг другу. Необходимо обратить внимание на образование специфических Fe²⁺O₆ октаэдров во второй координационной сфере, у которых сильно удлиняются две связи Fe²⁺-O (особенно у мостикового кислорода Fe²⁺-O-Fe³⁺). Взаимное расположение этих октаэдров приведено на рис. 4.2 (цветная вклейка).

Проведенное моделирование показало, что «аномальные» ионы Fe^{2+} находятся не в соседних октаэдрических слоях, а в одном с дефектом Fe^o «Fe-слое» (рис. 4.2, δ) и связаны с ним общими атомами кислорода. Отметим также, что соотношение содержаний $Fe^{2+}(2)/Fe^{3+}$ (в целом соответствующее соотношению количеств атомов данных сортов) от-

Дефект	Энергия дефекта, эВ	Дефект	Энергия дефекта, эВ
$\Box(\mathrm{Fe}^{2^+})$	28.50	Fe'	29.19
□(Ti ⁴⁺)	95.14	$3 \operatorname{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \operatorname{Fe}^{3+} + \Box(\operatorname{Fe}^{2+})$	6.24 (2.08)
□(O ²⁻)	24.06	$Fe^{o} + Fe'$	2.51(1.25)
Fe ^o	-25.12		

Таблица 4.3. Расчеты энергий образования дефектов в ильмените (в скобках – энергия на 1 дефект)

Tаблица4.4. Геометрические характеристики искаженных ${\rm FeO}_6$ полиэдров в области дефекта

Полиэдр	Расстояние Fe-O, Å	Объем октаэдра, Å ³	
Fe ³⁺ октаэдр в Fe ²⁺ -слое	2.107(×3), 2.108(×3)	12.26	
Fе ³⁺ октаэдр в Ті-слое	2.233(×3), 1.871(×3)	10.37	
Fe ²⁺ (2) октаэдр «аномальная позиция»	2.064, 2.102, 2.113, 2.350, 2.396, 2.457	13.79	
Fe ²⁺ (1) октаэдр	2.092, 2.109, 2.109,	13.93	
(обычный)	2.374, 2.385, 2.387	10.90	

вечает экспериментально обнаруженному коэффициенту 3:2. При изоморфном замещении $Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow 2Fe^{3+}$ в структуре ильменита происходит образование гематитового кластера, вытянутого вдоль оси *с* элементарной ячейки. Появление такого кластера способствует уменьшению этого структурного параметра. Внутри гематитового кластера два $Fe^{3+}O_6$ – октаэдра геометрически неэквивалентны (см. табл. 4.4). В связи с этим можно рекомендовать описывать мёссбауэровский спектр Fe^{3+} при обработке не одним, а двумя дублетами. В области, смежной с центром дефекта, возникают три октаэдра $Fe^{2+}O_6$ меньшего объема с одним удлиненным расстоянием металл – кислород (2.457 Å). Это отражается на мёссбауэровском спектре минерала в виде появления аномальной позиции Fe^{2+} . Площадь спектра этой позиции должна несколько превышать площадь спектра позиции, отвечающей Fe^{3+} .

Из табл. 4.3 следует, что образование заряженных дефектных центров в структуре ильменита требует больших энергетических затрат. Энергия двух изолированных заряженных дефектов Fe[•] и Fe' на 1.56 эВ выше энергии образования «гематитового кластера» по схеме Fe[•] + Fe'. Такая большая разница делает резко предпочтительной парную группировку ионов Fe³⁺ по сравнению с изолированными ионами в структуре ильменита при частичном окислении. Замещение $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$ + $\Box(Fe^{2+})$ также не требует больших затрат энергии (2.08 эB/дефект), хотя и менее выгодно, чем предыдущий вариант. Смещения окружающих ионов в непосредственной близости от дефектов в этих случаях не превышают 0.55 Å. Суммарная энергия образования изолированных вакансий $\Box(Fe^{2+})$ и $\Box(O^{2-})$ (пара Шоттки) составляет 28.50 – 24.06 = 4.44 эВ. Это значение согласуется с аналогичными расчетами по расчету дефектов в диопсиде знергия образования пары Шоттки $\Box(Mg^{2+})$ и $\Box(O^{2-})$ в диопсиде равна 3.97 эВ [*Azough F. et al.*, 1998].

Таким образом, из представленного теоретического исследования видно, что метод структурного моделирования позволяет не только описать локальные структурные искажения кристаллической решетки и выявить наиболее предпочтительные механизмы образования точечных дефектов, но и дать разумное объяснение экспериментальной информации, получаемой, в частности, из мёссбауэровского эксперимента.

4.3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНЫХ ЦЕНТРОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В СТРУКТУРЕ *KDP*

Существенное влияние на физические свойства технически важных кристаллов дигидрофосфата калия (*KDP*) оказывают примеси двух- и трехвалентных металлов, в частности двух- и трехвалентного железа. Для определения количественных характеристик изменений в дефектной области в результате внедрения примесных ионов в кристаллы *KDP* был использован метод межатомных потенциалов. Разработка частично ковалентной модели межатомных потенциалов для этой цели и моделирование идеальной структуры дигидрофосфата калия описаны ранее главе 3. Расчеты дефектных центров проводились авторами с коллегами в серии работ [*Еремина Т.А. и др.*, 1998, 2001; *Кузнецов В.А. и др.*, 2000; *Rak M. et al.*, 2005] с помощью программы GULP версий 1.1 – 1.3. При этом расчеты дефектов, образованных ионами Fe³⁺, проводились в Великобритании на вычислительных мощностях Royal Institution (CRAY supercomputer) в режиме удаленного терминала с помощью интернет-протоколов ftp и telnet. Последующие расчеты проводились с помощью адаптированной для персонального компьютера версии программы GULP (PC Pentium2-3, OC Linux).

Проведенный в работах Т.А. Ереминой кристаллохимический анализ [Еремина Т.А. и др., 1996, 1998] выявил существование в кристаллической структуре двух сортов благоприятных для вхождения примеси пустот: «П1» и «П2» с координатами центров в долях элементарной ячейки КДР (см. табл. 3.19), равными (0.35, 0.22, 0.125) и (0.75, 0.22, 0.125), соответственно. Анализ проводился с помощью программы RPOISK [Борисанова Л.М., Засурская Л.А., 1990]. Кроме того, у примесных катионов существует возможность входить в структуру, заменяя катионы К⁺ в его кристаллографических позициях. В случае внедрения в структуру трехвалентного иона в позицию структурной полости электронейтральная дефектная область будет представлять собой комбинацию четырех точечных дефектов: примесного иона М³⁺ и трех вакансий (а в случае внедрения в калиевую позицию – двух вакансий). Из кристаллохимического анализа следует, что внедрение иона М³⁺ в полость П1 однозначно требует удаления двух ионов К⁺ и одного протона, тогда как для полости П2 выбор неоднозначен. В связи с этим в последнем случае было рассмотрено два варианта образования вакансий: 1) удаление двух ионов К⁺ и одного протона, 2) удаление двух протонов и одного иона К⁺. Пробные расчеты показали, что второй вариант приводит к нестабильности моделируемого дефекта, что явилось причиной исключения такого варианта зарядовой компенсации из дальнейшего рассмотрения.

Для моделирования точечных дефектов трехвалентных и двухвалентных металлов в структуре *KDP* были разработаны потенциалы взаимодействия М-О в форме Букингема и Морзе на основе специально проведенного структурного моделирования простых оксидов. При этом эффективный заряд М³⁺ зафиксирован равным (согласно предполагаемой схеме образования дефекта) суммарному заряду двух

ионов К⁺ и одного протона Н⁺ для обеспечения электронейтральности дефектной области в KDP. Заряд двухвалентных катионов для соблюдения баланса валентностей в зависимости от вариантов внедрения менялся от +1.76е до +1.96е. В расчетах локальных дефектных областей во всех случаях заряд M²⁺ был принят равным +1.90*е*. Таким образом, в ряде случаев имеет место локальная концентрация заряла. Однако тестовые расчеты показали, что вклад этой дополнительной зарядовой составляющей в общую энергию дефекта незначителен и мало влияет на конечный результат. В качестве стартовых значений параметров потенциала Букингема использовались параметры ионных потенциалов из работы [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985]. Ковалентная составляющая описывалась потенциалом Морзе с параметром мягкости σ, связанным с параметром жесткости потенциала Букингема ρ соотношением (1.25). Стартовые значения параметра D₀ оценивались как энергии разрыва одинарных ковалентных связей с поправкой на координационные числа и уточнялись в процедуре оптимизации параметров потенциалов. Для корректной энергетической оценки поведения мелкого катиона в крупной пустоте (см. главу 1, § 2) дополнительно вводился гармонический потенциал, параметром r, которого являлись оптимальные межатомные расстояния между взаимодействующими ионами. Параметр k гармонического потенциала был принят равным 2.39 эВ/Å² в результате тестовых расчетов. Кроме того, в случае использования гармонического потенциала определялся параметр, отвечающий за то, чтобы в зону его действия попадали только атомы первой координационной сферы. В результате кристаллохимического анализа структуры последний был принят равным 3.0 Å. Оптимизированные параметры потенциалов М-О в форме Букингема и Морзе для трех- и двухвалентных катионов приведены в табл. 4.5.

Ввиду того что механизм вхождения всех трехвалентных катионов оказался одинаков, рассмотрим его подробно на примере трехвалентного железа. Примесный ион Fe³⁺, помещенный в полость П2, в процессе оптимизации смещается из центра дефектной области с координатами (0.75, 0.22, 0.125) в позицию с координатами (0.77, 0.26, 0.12), т.е. из частного положения на оси второго порядка в общее; тетраэдры PO_4 немного разворачиваются и незначительно смещаются от центра дефекта. Тем не менее расстояния между ионом Fe³⁺ и ближайшими к нему ионами P⁵⁺ по-прежнему остаются недопустимо короткими (2.70 и 2.92 Å). Кислородное окружение примесного иона Fe³⁺ в этом случае будет представлять собой искаженный восьмивершинник, что нетипично для ионов трехвалентного железа.

пично для ионов трехвалентного железа. При внедрении иона Fe³⁺ в полость П1 в процессе минимизации была найдена оптимальная конфигурация с координатами примесно-

Таблица 4.5. Оптимизированные значения параметров потенциалов Букингема и Морзе для серии двух- и трехвалентных примесных катионов в структуре *KDP*

Катион	А _{м-0} , эВ	ρ _{м-0} , Å	<i>D</i> _{м-0} , эВ	σ, _{M-0} , Å ⁻¹	$r_0, \text{\AA}$
Al ³⁺	580.93	0.3118	0.412	1.6040	1.91
Mn ³⁺	655.48	0.3214	0.441	1.5560	2.03
Fe ³⁺	636.35	0.3239	0.425	1.5160	2.11
Ni ²⁺	1582.5	0.2882	0.430	1.7349	2.11
Co ²⁺	1491.7	0.2951	0.480	1.6943	2.14
Fe ²⁺	1207.6	0.3084	0.530	1.6213	2.16
Mn ²⁺	1007.4	0.3262	0.550	1.5328	2.21
Ca ²⁺	1090.4	0.3437	0.600	1.4546	2.40
Sr ²⁺	959.1	0.3721	0.590	1.3437	2.58
Ba ²⁺	905.7	0.3976	0.690	1.2575	2.76

го иона (0.25, 0.39, 0.125). Находящийся в этом положении ион Fe³⁺ имеет приемлемые расстояния до ближайших атомов P (3.33(×2) и H 3.30(×2) Å, а атомы кислорода образуют вокруг Fe³⁺ октаэдр, хотя и сильно искаженный, что характерно для октаэдров трехвалентного железа. При этом тетраэдры PO₄ оказываются значительно развернутыми (угол разворота доходит до 6°), что приводит к искажению водородных связей. Так, расстояния O-H изменились с 1.26 Å до 1.19 Å, а угол O-H-O от 174.39° в области, непосредственно примыкающей к дефекту, до 177.66° на границе областей I и II. Существенные сдвиги атомов (до 0.47 Å) происходят только в области I, тогда как в области II атомные смещения не превышают 0.04 Å.

Результаты расчетов дефектов трехвалентных металлов приведены в табл. 4.6, из которой видно, что полость П2 существенно менее выгодна для вхождения примесей М³⁺, чем полости П1. Как показано на примере катионов Fe^{III}, внедрение относительно мелкой по размеру трехвалентной примеси в позицию крупного катиона К еще менее вероятно.

До сих пор речь шла о примесных атомах, образующих изолированные дефекты в структуре. Проведенный геометрический анализ дефектной области выявил возможность образования групп атомов примеси в структуре («кластеров»). Одновременное разрушение водородной связи и образование $2\square(K^+)$ приводят не только к серьезным изменениям химического состава и значительным деформациям в ближайщем окружении примесного иона A, но также и к искажениям, порой существенным, в

Таблица 4.6. Энергия вхождения примесей трехвалентных металлов в структуру *KDP*, эВ

Катион	Ионный ра- диус, Å*	П1 (0.25 0.39 0.125)	П2 (0.75, 0.22, 0.125)	Позиция □(K ⁺) (0.5, 0.5, 0.0)
Alm	0.53	-6.90	-5.15	
Fe ^m	0.55	-5.71	-4.67	-2.17
Mn ^{III}	0.58	-5.05	-3.13	

* Согласно шкале Шеннона и Прюитта [Shannon R.D., Prewitt C.T., 1969].

аналогичных соседних полостях. Одна из соседних пустот B или C (рис. 4.3), которые равноценны по отношению к исходной пустоте, меняет свою конфигурацию таким образом, что становится более «удобной» для внедрения еще одного примесного иона.

Особо подчеркнем, что изменения в соседних полостях таковы, что лишь в одном направлении в плоскости (100) пустоты меняют свою конфигурацию таким образом, что становятся более благоприятными для



Рис. 4.3. Ориентация примесных цепочек в плоскости (100). Выделены частично перекрывающиеся в этом направлении РО₄ тетраэдры, кружки – полости П1 типа, первичный дефект помещен в полость *А*. Стрелками показаны возможные направления распространения примесных цепочек.

вхождения примеси. Во всех остальных направлениях эти изменения препятствуют внедрению примесных ионов. Таким образом, в этой плоскости можно выделить цепочку пустот, вхождение примесного иона в одно из звеньев которой создает благоприятные условия для внедрения такого же иона в следующее звено. Возможность и геометрические предпосылки образования таких цепочек подробно рассмотрены в работах [*Кузнецов В.А. и др.*, 2000; *Еремина Т.А. и др.*, 2001]. При внедрения Fe³⁻ в позицию *А* (первичный дефект) заряд вне-

дренного в полость трехвалентного катиона компенсируется удалением двух катионов К+ и одного протона. При вхождении трехвалентной примеси в следующее звено цепочки (например, в позицию В) возникает избыток положительного заряда, так как для формирования полости необходимо удаление лишь одного катиона К⁺ и одного протона (второй «мешающий» атом калия уже удален для формирования полости дефекта). Такая же ситуация наблюдается при внедрении примесного атома Fe³⁺ в следующее звено цепочки – в позицию D. В случае дальнейшего распространения примеси по цепочке следующим звеном оказывается позиция É (либо F), кристаллографически эквивалентная полости В (либо С). При внедрении в нее иона Fe³⁺ возникающая дефектная область остается электронейтральной. Следующие два звена цепочки в случае внедрения в них трехвалентной примеси вновь становятся носителями избыточного положительного заряда и так далее. Другими словами, если по геометрическому критерию примесным атомам Fe³⁺ выгодно формировать такие «кластерные цепочки», то накопление избыточного положительного заряда на некоторых участках цепочки создает препятствия этому процессу и требует образования дополнительных вакансий, что энергетически невыгодно. Таким образом, для трехвалентных катионов наиболее выгодной остается изолированная позиция П1.

При расчетах вхождения двухвалентных катионов в структуру радиус области дефекта, образованной изолированными катионами, был также принят равным 6.5 Å, а области IIa – 16.5 Å (рис. 1.14). Однако в расчетах дефектных областей, образованных «кластерными цепочками», использовались максимально допустимые на тот момент для персонального компьютера размеры дефектных областей I и II: 10.5 и 18.5 Å, соответственно. Результаты моделирования, приведенные в табл. 4.7, отражают все возможности вхождения двухвалентной примеси в структуру.

Отметим различия внедрения трех- и двухвалентных примесей в П1 позицию. Если для внедрения Fe³⁺ и по геометрическим требованиям, и с точки зрения баланса валентностей необходимо удалить два атома К и один протон, что приводит к разрыву водородной связи, то

Таблица 4.7. Энергия вхождения примесей двухвалентных металлов в структуру *KDP*, эВ

Катион	Радиус иона, Å	$\begin{array}{c} \Box(\mathrm{K}^{+})^{1} \\ (0.5, 0.5, \\ 0.0) \end{array}$	$\begin{array}{c} \Box (\mathbf{K}^{+})^{2} \\ (0.5, 0.5, \\ 0.0) \end{array}$	П1 (0.25 0.39 0.125)	П2 (0.75, 0.22, 0.125)	«Кластерная цепочка»
Ni ^{II}	0.69	0.63	-1.39	-2.40	-0.71	-1.94
Cou	0.75	0.14	-1.58	-2.50	-0.92	-2.39
Fe ^{II}	0.78	-0.31	-2.04	-2.69	-1.16	-2.82
Mn ^{II}	0.83	-0.63	-2.37	-2.57	-1.08	-2.82
Ca ^{II}	1.12	-1.75	-3.61	-2.32	-0.96	-2.81
Sr ^{II}	1.26	-2.01	-3.83	-2.01	-0.62	-2.38
Ba ^{II}	1.42	-3.17	-4.98	3	3	-3.92

¹ Образование электронейтрального дефекта по схеме $K^+ + H^+ \rightarrow M^{2+}_{(K^+)} + \square(H^+)$. ² Образование электронейтрального дефекта по схеме $K^+ + K^+ \rightarrow M^{2+}_{(K^+)} + \square(K^+)$. ³ Дефект мигрирует в позицию □(K⁺)

в случае внедрения Fe²⁺ неудаленнный протон смещается вдоль оси у из позиции (0.25, 0.161, 0.125) в позицию (0.25, 0.099, 0.125) без разрыва водородной связи: расстояние О-Н увеличивается с 1.27 до 1.29 Å, а угол О...Н-О уменьшается до 149°. Это различие приводит к тому, что при внедрении двухвалентного катиона структура остается достаточно жесткой, а в результате внедрения иона трехвалентной примеси получает возможность уменьшить возникающие напряжения за счет разворота фосфорных тетраэдров. Соответственно общая энергия, которая выигрывается при образовании точечного дефекта Fe²⁺ (-2.69 эВ) значительно меньше, чем для Fe³⁺ (-5.71 эВ). Тем не менее для мелких двухвалентных катионов вариант формирования дефекта в позиции П2 и □(K⁺) еще менее выгоден. Таким образом, позиция П1, как и в случае трехвалентной примеси, оказывается наиболее благоприятной в структуре KDP для образования изолированного дефектного центра. Для самого мелкого из рассматриваемых катионов Ni²⁺, подобно ионам трехвалентных катионов, наиболее низкому значению энергии отвечает изолированная позиция П1, а катионы Mn²⁺, Fe²⁺ и Со²⁺ с наибольшей вероятностью формируют цепочечные кластеры типа ABDE..., ABDF... (рис. 4.3). Отметим, что если необходимость соблюдения принципа электронейтральности не позволяет трехвалентным катионам реализовать подобные примесные цепочки, то с двухвалентными катионами ситуация кардинально меняется. Дефектная область остается электронейтральной не только при внедрении

примесного катиона Fe^{2+} в позицию первичного дефекта (*A*), но и при последующем внедрении примесных катионов Fe^{2+} в позицию *B* (либо *C*) и потом в позицию *D*. Другими словами, в случае двухвалентной примеси благоприятные геометрические условия сочетаются с условиями электронейтральности.

Для более крупных двухвалентных катионов внедрение в полость П1 энергетически невыгодно, и они замещают ионы калия в структуре. Компенсация валентности при этом достигается образованием вакансий либо по калию, либо по водороду, причем первый вариант предпочтительнее (табл. 4.7). Кроме того, необходимо рассмотреть возможную схему сопряженного гетеровалентного замещения: $K^+ + P^{5+} \leftrightarrow Ba^{2+}_{(K^+)}$ + Si⁴⁺_(P5+). Вероятность такого замещения в условиях лабораторного эксперимента подтверждается постоянным присутствием заметных концентраций кремния в маточных растворах *KDP*. Расчет последнего варианта проведен только для катиона Ba²⁺ и показал, что энергия образования такого двойного дефектного центра всего на 0.14 эВ выгоднее, чем энергия процесса K⁺ + K⁺ \leftrightarrow Ba²⁺_(K+) + \Box (K⁺). Такая близость энергий дефектов указывает на возможность существования в кристаллах *KDP* обоих вариантов вхождения крупных двухвалентных катионов.

Таким образом, примесные ионы двух- и трехвалентных металлов формируют в структуре *KDP* три типа дефектных центров:

- изолированные дефектные центры, локализованные в полостях П1 кристалла (катионы M³⁺, Ni²⁺, частично Co²⁺);

- примесные цепочки «кластерного» типа, ориентированные под углом 60–75° к оси c кристалла (катионы Fe²⁺, Mn²⁺, частично Co²⁺);

- дефектные центры в позициях калия, сформированные как с образованием вакансий, так и по механизму сопряженного гетеровалентного замещения.

Из анализа локальных искажений структуры *KDP* примесными ионами следует, что ионы M^{3+} слабее деформируют структуру *KDP* по сравнению с M^{2+} . Соответственно при этом возникают более слабые локальные напряжения в структуре. Ионы Ni^{2+} , образующие дефектные центры, аналогичные центрам M^{3+} , тем не менее вызывают в ней большие локальные напряжения. Еще большие напряжения возникают при образовании примесных цепочек из M^{2+} и, наконец, максимальные деформации происходят при внедрении крупных двухвалентных катионов.

Как показано в работе [*Eremina T.A. et al.*, 2005], экспериментально наблюдаемый характер изменения рельефа граней *KDP* в присутствии примеси явно связан с типом образуемых дефектных центров. Так, в присутствии Co^{2+} и Ni²⁺ на поверхности {100} образуются крупные ростовые холмики роста удлиненной формы, длинная ось которых в большинстве случаев ориентирована под углом ~60° к оси *с* кристалла. Эту

особенность можно связать с тормозящим эффектом примесных цепочек, распространяющихся именно под таким углом в структуре. В отличие от всех остальных примесей, катионы Ba^{2+} наиболее сильно влияют на морфологию граней {101}, вплоть до проявления визуально наблюдаемых молочно-белых прослоек маточного раствора, расположенных параллельно граням {101}. Сильное влияние примеси бария на морфологию граней {101} и дефектность пирамид роста этих граней логично объясняется строением последней. В структуре *KDP* в направлении [101] чередуются слои из ионов калия и фосфорно-кислородных пакетов, при этом поверхность {101} всегда сложена калиевыми слоями. Это облегчает замену ионов К⁺ на Ba^{2+} . Возникающие при этом сильные деформации структуры способствуют захвату микровключений раствора и формированию дефектных прослоек параллельно граням {101}.

4.4. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОКСИДАХ MO_2 (M = Ti, Sn) CO СТРУКТУРОЙ РУТИЛА

Рутил является наиболее распространенной формой диоксида титана в природе, хотя при обычных температурах метастабильны еще две модификации – брукит и анатаз. Диоксид олова при нормальных условиях в природе встречается только в виде касситерита. Отметим, что генетически рутил и касситерит практически не связаны друг с другом. Это накладывает определенный отпечаток на набор примесей в этих минералах. Общими для них являются примеси Fe, Nb и Та, входящие в структуру по следующей схеме: $3Ti^{4+}(Sn^{4+}) \leftrightarrow Fe^{2+} + 2Nb^{5+}(Ta^{5+})$ либо $2Ti^{4+}(Sn^{4+}) \leftrightarrow Fe^{3+} + Nb^{5+}(Ta^{5+})$ [*Бетехтин А.Г.*, 1951]. Но в целом набор примесей в составе этих минералов различен.

В рутиле основными примесями являются FeO (до 1.4 %), Nb₂O₅ (до 2.5 %), Fe₂O₃ (до 6.7 %). Частично это изоморфные примеси, но в основном – вростки ильменита и других минералов. Отмечаются примеси SnO₂ (до 1.4 %), V₂O₅, MgO, Cr₂O₃, SiO₂. Наиболее распространенными примесями в касситерите являются Nb(Ta)₂O₅ (до 6 %), WO₃, ZrO₂, TiO₂, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO [*Годовиков А.А.*, 1975]. Основная часть их связана с вростками различных минералов, располагающихся в кристаллах касситерита по зонам роста, и лишь незначительное количество примесных ионов изоморфно входит непосредственно в структуру.

Энергетика образования точечных дефектов в рутиле и касситерите неоднократно изучалась различными исследователями. В работе [*Picard C., Gerdanian P.*, 1974] для рутила с различной степенью нестехиометричности TiO₂, на основании высокотемпературных микрокалориметрических данных были вычислены энергии образования кислородной вакансии и междоузельных катионов, в том числе Ti⁴⁺. В работе [*Catlow C.R.A. et al.*, 1982] в рамках методики Мотта–

В работе [*Catlow C.R.A. et al.*, 1982] в рамках методики Мотта– Литтлтона с помощью ионной модели атомистических потенциалов вычислены энергии образования точечных дефектов в рутиле: вакансий и междоузельных ионов, ассоциатов дефектов по Шоттки и Френкелю. В работе [*Freeman C.M., Catlow C.R.A.*, 1990] аналогичная методика была применена для моделирования разнообразных точечных дефектов в касситерите. Однако для полноты картины в настоящей работе потребовалось воспроизвести расчет энергий образования междоузельных ионов, а также дефектов Шоттки и Френкеля этим методом.

В работе [*He J. et al.*, 2006] в пределах сверхьячейки $2 \times 2 \times 3$ определялась энергия образования в рутиле дефектов Шоттки и Френкеля. Вычисления показали, что объединение точечных дефектов в структуре рутила в ассоциаты энергетически выгодно. Через год для изучения образования как кислородных, так и катионных вакансий и междоузлий в рутиле авторы работы [*He J. et al.*, 2007] использовали уже методику квантовомеханического моделирования на основе теории функционала плотности (*DFT*) в сочетании с термодинамическими расчетами. Вычисленная электронная структура дефектов дала возможность определить их энергии образования, которые затем использовались в термодинамических расчетах для оценки влияния температуры и парциального давления кислорода на их стабильность.

Расчет структуры рутила проведен в работе [*Cho E. et al.*, 2006] при помощи программы VASP (*DFT*) в сверхъячейках размером $2 \times 2 \times 5$ и $4 \times 4 \times 6$. Вычислены энергии образования кислородной вакансии (4.444 эВ) и междоузельного Ті (7.09 эВ). По данным этого моделирования, наличие анионных вакансий в рутиле не влияет на ширину запрещенной зоны, а наличие междоузельных ионов Ті понижает ее на 0.2 эВ.

В настоящей работе энергетика образования точечных дефектов в рутиле и касситерите изучалась в рамках ионно-ковалентной модели, описанной в разделе 3.4. Рассчитывались энергии образования следующих дефектов в SnO_2 и TiO_2 : вакансий и интерстиций анионов и катионов, дефектов замещения—вхождения одиночной примеси Sn в TiO_2 и Ti в SnO_2 . При этом область I, непосредственно примыкающая к дефекту, была выбрана радиусом 6.5 Å (около 140 атомов), а Па экранирующий слой – 16.5 Å (около 1900 атомов). Энергии образования электронейтральных дефектов по Шоттки и Френкелю рассчитывались для этого структурного типа на основании известных формул:

$$\begin{split} E_{\rm III} &= E_{\Box}({\rm M}) + 2E_{\Box}({\rm O}) + E_{\rm crp}; \\ E_{\Phi}({\rm M}) &= E_{\Box}({\rm M}) + E({\rm M}_{\rm s}); \end{split} \tag{4.1}$$

$$E_{\Phi}(\mathbf{O}) = E_{\Box}(\mathbf{O}) + E(\mathbf{O}_{i}) \tag{4.3}$$

где E_{III} , $E_{\Phi}(M)$ и $E_{\Phi}(O)$, $E \square (M)$ и $E \square (O)$, $E(M_i)$ и $E(O_i)$ – энергии образования вакансионного триплета Шоттки, катионного и кислородного дефекта Френкеля, катионной и кислородной вакансии, катионной и кислородной интерстиции соответственно, $E_{\text{стр}}$ – структурная энергия.

В табл. 4.8 показаны результаты расчетов в сравнении с предыдущими работами в рамках атомистического и *ab initio* подхода. Из сравнения видно, что полученные значения для рутила довольно хорошо согласуются с результатами полуэмпирического моделирования [*Catlow C.R.A. et al.*, 1982]. Значения энергии образования кислородной вакансии в рутиле, вычисленные по ионно-ковалентной модели, соответствуют доступным из эксперимента данным [*Picard C., Gerdanian P.*, 1974]. С другой стороны, это значение оказывается несколько выше квантово-химических данных [*He J. et al.*, 2006–2007; *Cho E. et al.*, 2006], а значение энергии образования катионной интерстиции – много ниже по сравнению с экспериментальными и квантовомеханическими расчетными данными. Значения дефектов Шоттки и Френкеля оказываются несколько выше *ab initio* расчетов [*He J. et al.*, 2006–2007].

Расчеты энергии образования дефектов Шоттки и Френкеля в SnO₂ вполне соответствуют результатам воспроизведения ионной полуэмпирической модели [*Freeman, Catlow*, 1990], хотя энергии образования изолированных дефектов, особенно для катионных и анионных интерстиций, отличаются друг от друга весьма значительно.

По значениям энергии вхождения одиночной изолированной примеси $(E_{\rm np}) \, {\rm Sn}^{4+}_{({\rm Ti}4+)} \, {\rm B} \, {\rm TiO}_2$ и ${\rm Ti}^{4+}_{({\rm Sn}4+)} \, {\rm B} \, {\rm SnO}_2$ были рассчитаны величины энергии бесконечного разбавления: в касситерите $Q_{\rm Ti} = 0.142$ эВ и в рутиле $Q_{\rm Sn} = 0.154$ эВ по формуле

$$Q = E_{\rm np} + E_{\rm crp}^1 - E_{\rm crp}^2 , \qquad (4.4)$$

где $E_{\rm crp}^1$ – структурная энергия кристалла – матрицы, $E_{\rm crp}^2$ – структурная энергия кристалла – примеси. Эти энергии бесконечного разбавления соответствуют параметрам взаимодействия Маргулиса: Q_1 для рутила ($x_{\rm TiO2} = 1$) и Q_2 для касситерита ($x_{\rm TiO2} = 0$). По ним можно оценить аддитивные значения Q твердого раствора твердого раствора ТіO₂–SnO₂, подчиняющегося простому соотношению:

$$Q = Q_1 x_1 + Q_2 x_2 \,. \tag{4.5}$$

По результатам атомистического моделирования с потенциалами из §3.4 значение Q, оцененное по формуле (4.5) для x = 0.5 равно 0.148 эВ. Отметим, что в работе [*Park M. et al.*, 1975] на основе изуче*Таблица 4.8.* Результаты расчетов точечных дефектов в рутиле и касситерите в сравнении с экспериментальными и расчетными данными, эВ. В скобках указаны энергии дефектов на один дефект

TiO2								
Дефект	Ионно- ковалентная мо- дель (§ 3.4)	Эксперимент [Picard C., Gerda- nian P., 1974]	[Catlow C.R.A. et al., 1982]	[He J. et al., 2006- 2007]	[Cho E. et al., 2006]			
$E\Box(M)$	53.428	-	84.227	1.223				
$E\square(O)$	8.755	7.74	17.86	3.677	4.444			
$E(\mathbf{M}_i)$	-40.107	15.54	-72.77	5.642	7.09			
$E(\mathbf{O}_i)$	3.498	-	-9.358	2.571				
	(3.389)	_	(2.680)	(1.82)				
$E_{\Phi}(\mathbf{M})$	(6.661)		(5.729)	(3.84)				
$E_{\Phi}(\mathbf{O})$	(6.126)	-	(4.25)	(3.13)				
Sn ⁴⁺ (Ti4+)	2.866	-	-					

SnO ₂						
Дефект	Ионно-ковалентная модель (§ 3.4)	[Freeman C.M., Catlow C.R.A., 1990]				
$E\Box(\mathbf{M})$	53.356	87.48				
$E\square(O)$	10.139	19.39				
$E(\mathbf{M}_i)$	-34.278	-68.23				
$E(O_i)$	2.793	-8.31				
Е _ш	(5.192)	(5.22)				
$E_{\Phi}(\mathbf{M})$	(9.539)	(9.625)				
$E_{\Phi}(\mathbf{O})$	(6.466)	(5.54)				
Ti ⁴⁺ (Sn4+)	-2.570	-				

ния сольвуса в системе ${\rm SnO}_2$ -TiO₂ и критической температуры распада этого твердого раствора была дана существенно более высокая оценка этого значения (0.294 эВ) для эквимолярного состава. Таким образом, можно сделать вывод, что использованная ионно-ковалентная модель в данном случае, по-видимому, не учитывает дополнительные факторы, препятствующие смешению в этом твердом растворе (например, различия в электронной конфигурации катионов Sn и Ti), и ее последующее применение для расчета свойств смешения в системе рутилкасситерит достаточно проблематично.

4.5. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОЛУТОРНЫХ ОКСИДАХ М₂O₃ СО СТРУКТУРОЙ КОРУНДА

Среди изоморфных примесей природного корунда особое место занимают Fe^{III} и Cr^{III} : во-первых, содержание Fe_2O_3 в кристаллической структуре может достигать 2.9 %, а $Cr_2O_3 - 3.7$ %; во-вторых, эти примеси обеспечивают ювелирным разновидностям корунда, широко известным под названиями «сапфир» и «рубин», разнообразную окраску. Помимо этого кристаллы различных разновидностей корунда используются в лазерных установках, а монокристаллы лейкосапфира являются одними из лучших на сегодняшний день диэлектриков. Все это обеспечивает устойчивый интерес к изучению образования и энергетических характеристик разнообразных точечных и примесных дефектов в этих структурах.

Методом атомистических потенциалов энергетика образования точечных дефектов в структуре корунда неоднократно изучалась различными исследователями на протяжении многих лет [Dienis G.J. et al., 1975; Catlow C.R.A. et al., 1992; Jacobs P.W.M., Kotomin E.A., 1993], но лишь в рамках формальной ионной модели по программам HADES [Dienis G.J. et al., 1975; Catlow C.R.A. et al., 1992] и CASCADE [Jacobs P.W.M., Kotomin E.A., 1993]. Частично ковалентная модель с использованием разработанных в §3.4 потенциалов для изучения энергии дефектов в корундовых структурах применена впервые. Область I ограничивалась сферой радиуса 6.5 Å, а область IIa – 16.5 Å. Расчеты проводились по программе GULP3.0 (PC Pentium-4, OC Linux). Результаты расчетов позволили оценить энергию образования таких структурных несовершенств, как пятерки Шоттки, катионных и анионных пар Френкеля, а также значения параметров взаимодействия Q, используемых в главе 5 для расчета свойств смешения твердых растворов на основе корунда. Значения энергий образования дефектов приведены в табл. 4.9, где они сравниваются с данными [Dienis G.J. et al., 1975; Catlow C.R.A. et al., 1992; Jacobs P.W.M., Kotomin E.A., 1993]. Как видно из таблицы, наиболее предпочтительными типами дефектов для всех структур являются пятерки Шоттки. Рассчитанная по ионно-ковалентной модели энергия образования точечных дефектов согласуется существенно лучше предыдущих теоретических расчетов с экспериментальными оценками для Al₂O₃ дефектов Шоттки (3.83 эВ на дефект) и катионных пар Френкеля (4.45 эВ на дефект) из [Mohapatra S. K., Kroger F.A., 1978].

Рассчитанные значения энергий бесконечного разбавления для системы корунд-эсколаит равны 18.78 и 17.53 кДж/моль, что хоро-

Таблица 4.9. Энергия образования точечных дефектов в корунде, эсколаите и гематите, эВ. В скобках указаны энергии дефектов в расчете на один дефект

	Корунд				Эсколаит	Гематит
Дефект	[Dienis G.J. et al., 1975]	[<i>Catlow</i> C.R.A. et al., 1992]	[Jacobs P.W.M., Ko- tomin E.A., 1993]	Ионно-ковалентная модель о тенциалами из § 3.4		
Атомов в области І	30	80	150		160-180	
E _{crp}	-156.7	-161.85	-160.24	-69.549	-65.243	-64.055
$E\Box(M)$	54.3	61.15	55.41	29.713	26.987	26.510
$E\square(O)$	24.1	24.650	24.65	10.878	10.276	10.329
$E(\mathbf{M}_i)$	-34.4	-46.98	-42.54	-19.547	-17.416	-16.720
$E(O_i)$	-10.1	-5.22	-14.39	1.819	0.402	-0.187
	28.5	25.70	29.55	22.510	19.559	19.951
	(5.7)	(5.14)	(4.91)	(4.502)	(3.912)	(3.990)
EAA	20.0	14.18	12.86	10.166	9.571	9.790
$E_{\Phi}(\mathbf{M})$	(10.0)	(7.09)	(6.43)	(5.083)	(4.786)	(4.895)
	14.0	16.54	10.26	12.697	10.678	10.142
$L_{\Phi}(0)$	(7.0)	(8.27)	5.13	(6.349)	(5.339)	(5.071)
$ \begin{array}{c} M1_{(M2)} \\ (Al \leftrightarrow Cr) \end{array} $				2.348	-1.972	
$ \begin{array}{c} M1 \\ (Al \leftrightarrow Fe) \end{array} $				3.089		-2.459
$ \begin{array}{c} M1_{(M2)} \\ (Fe \leftrightarrow Cr) \end{array} $					0.615	-0.589
Q (Al-Cr)				0.389	0.363	
Q (Al-Fe)				0.683		0.576
Q (Fe-Cr)					0.042	0.010

шо согласуется с экспериментальными данными [*Jacob K.T.*, 1978] ($Q_1 = 18.7 ext{ кДж/моль}, Q_2 = 15.8 ext{ кДж/моль}$) и теоретическим термодинамическим расчетом [*Гусаров В.В.*, 1996] ($Q_1 = 18.3 ext{ кДж/моль}, Q_2 = 14.1 ext{ кДж/моль}$). Для системы корунд–гематит рассчитанные значения $Q_1 = 32.97 ext{ кДж/моль}$ и $Q_2 = 27.81 ext{ кДж/моль}$ также отлично согласуются с данными [*Гусаров В.В.*, 1996], полученными теоретическим термодинамическим расчетом ($Q_1 = 32.2 ext{ кДж/моль}, Q_2 = 21.0 ext{ кДж/моль}, Q_2 = 21.0 ext{ кДж/моль}, Q_2 = 21.0 ext{ кДж/моль}$ кДж/моль) и термодинамическим анализом фазовых диаграмм ($Q_1 = 40.0\pm2.0$ кДж/моль, $Q_2 = 23.6\pm1.8$ кДж/моль). Такое согласие позволяет использовать разработанную согласованную модель межатомных потенциалов не только для моделирования изолированных дефектов, но и для расчета свойств смешения в протяженных твердых растворах в системе корунд–гематит–эсколаит (см. главу 5).

4.6. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В БРОММЕЛИТЕ И ХРИЗОБЕРИЛЛАХ

Среди физико-химических свойств броммелита ВеО и керамик на его основе привлекают внимание люминесцентные характеристики [Беляев Р.А., 1980; Kiiko V.S., 2004]. Важную роль в их формировании и направленном регулировании этих характеристик играют точечные дефекты. Например, при интерпретации спектроскопических свойств ВеО предполагают наличие в кристалле F-центров (кислородных вакансий, захватывающих электроны) [Kruzhalov A.V., Ivanov V.Yu., Bautin K.V. et al., 2002] или катионных пар Френкеля [Горбунов С.В., Яковлев И.Ю., 2005]. Вместе с тем, если зонная структура и спектральные свойства идеального стехиометрического ВеО исследованы достаточно подробно [Xu Y.-N., Ching W.Y., 1993; Макурин Ю.Н. и др., 2002], то сведения о влиянии точечных дефектов на электронно-энергетические характеристики оксида бериллия, а также микроскопические модели процессов дефектообразования в ВеО практически отсутствуют. В работе [Софронов А.А., и др., 2006] проведен ab initio расчет энергетических и электронных параметров монокристаллического оксида бериллия с участием собственных точечных дефектов (Ве-пар Френкеля) самосогласованным зонным методом линейной комбинации плоских волн. Для описания дефектов {□(Ве) + (Ве,)} были использованы сверхъячейки от 3×3×3 до 4×4×3.

Для расчетов собственных и примесных дефектов в изучаемых соединениях методом атомистических потенциалов с помощью разработанной (см. §§ 3.4.1–3.4.2) модели потенциалов была использована модель Мотта–Литлтона с радиусами зоны дефекта 6.5 Å (около 160 атомов) и экранирующего слоя до 16.5 Å (около 2700 атомов). Как показали пробные вычисления, использование сфер большего радиуса явилось нецелесообразным.

Проведенные расчеты позволили оценить энергию образования таких структурных несовершенств соединений, как вакансионных ассоциатов Шоттки, а также катионных и анионных пар Френкеля. Результаты расчета дефектов приведены в табл. 4.10. Как видно из

Бромеллит							
Дефект	Е дефекта		Дефект				
E□(Be)	15.38	$E_{\phi}(\text{Be})$ (or	гаэдрическая по	эзиция)			
$E\square(O)$	11.03	[Софрон	юв А.А., и др., 2	2006]	(2	2.04-4.04)	
$E(\mathrm{Be}_i)$	-7.03	$E_{\phi}(\text{Be})$ (тет	раэдрическая п	озиция)	(3	3.32-4.42)	
$E(O_i)$	3.33	[Софрон	юв А.А., и др., 2	2006]			
$E_{\Phi}(O)$	(7.18)					(4.17)	
	(2.90)	$\int E_{\Phi}(\text{Be}) (\text{ord})$	гаэдрическая по	эзиция)		(4.17)	
	· · ·	Be	Al ₂ O ₄				
Дефек	т Е дефекта	Дефект	Е дефекта	Дефеі	КТ	Е дефекта	
$E\Box$ (All	.) 28.07	$E(Al_i)$	-18.89	$E_{\phi}(Al$	1)	(4.59)	
E□(Al2	2) 29.55	$E(Be_i)$	-11.00	$E_{\Phi}(Al)$	2)	(5.33)	
E□(Be) 5.62	$E(O_i)$	0.95	$E_{\Phi}(\mathbf{Be}$	e)	(2.31)	
<i>E</i> □(O1) 11.41	E _{III}	(3.67)	$E_{\Phi}(O)$	1)	(6.18)	
<i>E</i> □(O2) 11.36			$E_{\phi}(O2)$ (6.1		(6.15)	
E□(O3) 9.88			$E_{\Phi}(\mathbf{O};$	3)	(5.42)	
		Be	Cr ₂ O ₄				
Дефек	т Е дефекта	Дефект	Е дефекта	Дефег	ст	Е дефекта	
<i>E</i> □(Crl) 28.31	$E(Cr_i)$	-15.73	$E_{\Phi}(Cr$	1)	(5.29)	
E□(Cr2	27.57	$E(\mathrm{Be}_i)$	-10.66	$E_{\Phi}(\operatorname{Cr}$	2)	(5.92)	
<i>E</i> □(Be) 15.98	$E(O_i)$	0.29	$E_{\Phi}(\mathbf{Be}$	e)	(2.66)	
<i>E</i> □(O1) 11.39	E _{III}	(3.70)	$E_{\Phi}(O)$	l)	(5.84)	
$E\square(O2$) 10.46			$E_{\Phi}(O2$	2)	(5.37)	
<i>E</i> □(O3) 10.06			$E_{\Phi}(O)$	3)	(5.16)	
	BeFe ₂ O ₄						
Дефек	т Е дефекта	Дефект	Е дефекта	Дефеі	ст	Е дефекта	
E□(Fe1) 25.70	$E(Fe_i)$	-15.16	$E_{\Phi}(\text{Fe}$	1)	(5.27)	
E□(Fe2	27.06	$E(\operatorname{Be}_i)$	-10.63	$E_{\Phi}(\text{Fe})$	2)	(5.95)	
<i>E</i> □(Be) 16.06	$E(O_i)$	0.12	$E_{\phi}(\text{Be})$ (2.72)		(2.72)	
<i>E</i> □(O1) 11.33	Е _ш	(3.72)	$E_{\phi}(O)$	l)	(5.73)	
$E\Box(O2$) 10.52			$E_{\Phi}(O2$	2)	(5.32)	
E□(O3) 10.05			$E_{\Phi}(\mathbf{O};$	3)	(5.09)	

Таблица 4.10. Энергия образования точечных дефектов в бромеллите и хризобериллах, эВ. В скобках приведены значения в расчете на один дефект

таблицы, для хризоберилла и его изоструктурных аналогов наиболее предпочтительными дефектами являются бериллиевые пары Френкеля, тогда как для бромеллита механизм образования дефектов Шоттки является на 1.3 эВ энергетически более выгодным, чем образование катионных пар Френкеля. Отметим, что результаты настоящей работы по энергии Ве-пар Френкеля в целом согласуются с ab initio расчетом [Софронов А.А., и др., 2006]. Как видно из табл. 4.10, в зависимости от выбора конфигурации энергия образования дефекта составила от 2.04 до 4.42 эВ [Софронов А.А., и др., 2006], при этом октаэдрическая позиция оказалась более выгодной для вхождения междоузельного Ве, чем тетраэдрическая. Это согласуется с расчетом методом атомистических потенциалов: в результате оптимизации области дефекта атом Ве мигрирует из стартовой тетраэдрической позиции в незаполненные октаэдрические пустоты, при этом энергия образования дефекта составляет 4.17 эВ. Во всех соединениях анионные пары Френкеля являются наиболее энергетически затратными и их образование маловероятно.

4.7. РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ И ДЕФЕКТОВ ФОРСТЕРИТА В ИОННО-КОВАЛЕНТНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Форстерит, Mg_2SiO_4 – крайний член оливиновой серии, кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа *Pbnm* (рис. 3.25, б). Магний занимает ½ октаэдрических позиций двух неэквивалентных типов M1 и M2 с симметрией C_1 и C_5 соответственно.

Моделированию кристаллов форстерита методом парных потенциалов посвящено большое число работ [Wright K., Catlow C.R.A, 1994; Jaoul O. et al., 1995; Purton J.A. et al., 1996, 1997; Richmond N.C., Brodholt J.P., 2000; Walker A.M. et al., 2003, 2006, 2009; Дудникова В.Б. и др., 2005; Урусов В.С. и др., 2006; Béjina F. et al., 2009]. Моделирование обычно проводится с использованием формальных зарядов атомов, а эффекты ковалентности частично учитываются с помощью введения трехчастичного потенциала для ионов O-Si-O и поляризуемости ионов кислорода. Результаты расчетов энергии магниевой вакансии и интерстиции, проведенных методом парных потенциалов в ионном приближении неплохо согласуются с оценками этих величин с помощью квантово-механических расчетов [Walker A.M. et al., 2009]. Однако энергия образования дефектов Шоттки, оцененная методом парных потенциалов, почти на 4 эВ выше, чем при квантовомеханических расчетах [Brodholt J., 1997]. Важно отметить, что при достаточно точном описании структуры форстерита значения упругих модулей, полученные при использовании ионного приближения, оказываются существенно завышенными. В ряде работ [Parker S.C., Price G.D., 1985; Pavese A., 1998] для моделирования структуры и свойств форстерита использованы эффективные заряды атомов, что позволило получить более реальные значения упругих модулей. Вместе с тем значения эффективных зарядов атомов были подгоночными параметрами наряду с параметрами межатомного взаимодействия и определялись в результате процедуры оптимизации параметров. Относительно недавно получены согласованные данные о величинах эффективных зарядов атомов в форстерите экспериментально, с использованием синхротронной монокристальной рентгеновской дифракции и теоретически, в результате квантово-химических расчетов [Kirfel A. et al., 2005]. В работе [Урусов В.С., Дудникова В.Б., 2011] проведены расчеты структуры, свойств, энергии образования собственных и примесных дефектов кристаллов форстерита в ионноковалентном приближении с использованием именно этих значений эффективных зарядов атомов.

Оптимизированные в этой работе значения параметров потенциалов межатомного взаимодействия представлены в приложении 2. В табл. 4.11 сопоставлены расчетные и экспериментальные оценки структурных, упругих и термодинамических характеристик кристалла фостерита.

Видно, что ионно-ковалентное приближение позволяет хорошо описать структуру форстерита. Если в ионной модели отклонение объема элементарной ячейки составляет 1.15 %, максимальное отклонение параметров решетки – 0.6 %, а среднее отклонение координат атомов – 4 %, то при расчетах в ионно-ковалентном приближении эти характеристики улучшились до 0.3, 0,2 и 1.6 % соответственно. Среднее отклонение расчетных значений межатомных расстояний от экспериментальных для ионной модели составляет 6 %, для ионноковалентной – 0.4 %. Важно отметить, что ионно-ковалентная модель позволяет существенно приблизить значения упругих свойств к их экспериментальным оценкам. Так, расчетное значение модуля объемной упругости отличается от экспериментального в ионной модели на 20 %, в ионно-ковалентной – на 3,6 % (табл. 4.11). Средние отклонения значений упругих модулей для ионной модели составляют 11 %, для ионно-ковалентной – 5 %. Сравнение расчетных значений энтропии и теплоемкости при постоянном объеме с экспериментальными данными свидетельствует о том, что расчеты в обоих приближениях дают несколько заниженные значения. Таким образом, моделирование форстерита в ионно-ковалентном приближении позволяет

Характеристики		Эксперимент		Ионная модель [Lewis G.V., Catlow C.R.A., 1985]	Ионно- ковалентная мо- дель [Урусов В.С., Дудникова В.Б., 2011]
a		4.7535	1	4.7811	4.7421
b	Å	10.1943	[Hazen R.M.,	10.2442	10.1745
с		5.9807	1976]	5.9852	5.9861
V	Å ³	289.80		293.15	288.8
Плотность	г/см ³	3.22	[<i>Ji S., Wang Z.,</i> 1999]	3.19	3.23
C11.		330.0		358.9	322.0
C22		200.0		206.7	169.5
C33		236.0		281.3	227.0
C23		71.2	Anderson O L	87.8	71.8
C13		68.0	Isaak D. G.,	96.2	70.6
C12	ГПа	66.2	1995]	93.9	62.0
C44		67.2		44.3	59.6
C55		81.5		74.6	74.3
C66		81.2		84.4	75.4
K		126.3	[Ji S., Wang Z.,	151.9	121.7
G		79.8	1999]	74.8	74.1
Энтропия (1 Дж/(мол	300 К), ь К)	94.85	[Chopelas A.,	85.9	82.3
С _и , Дж/(мо	оль K)	117.1	1990]	109.3	103.7
<i>Е</i> _{структ.} ,	эB			-212.5	-144.2
	_	-	Межатомные ра	асстояния, Å	
Связь		Эксперимент		Ионная модель	Ионно- ковалентная мо- дель
Si – O	1	1.6140		1.6215	1.6138
Si – O	2	1.6512		1.6603	1.6552
Si – O	3	1.6349	[<i>Hazen R.M.</i> , 1976]	1.6305	1.6459
01 – 0)2	2.7414	17/0]	2.7604	2.7462
O1 – O3		2.7559		2.7782	2.7521

Таблица 4.11. Расчет структуры и свойств форстерита в ионной и ионноковалентной модели и сравнение с экспериментальными данными

Окончание таблицы 4.11

Связь	Э	ксперимент	Ионная модель	Ионно- ковалентная мо- дель
02 - 03	2.5504	· ·	2.5235	2.5656
Mg1 - O1	2.0838		2.0493	2.0753
Mg1 - O2	2.0678		2.0962	2.0589
Mg1 – O3	2.1298	[Hazen R.M., 1976]	2.2034	2.1193
Mg1 – Si	2.6941		2.7885	2.6769
Mg2 – O1	2.1797		2.2041	2.1796
Mg2 – O2	2.0491		2.0150	2.0611
Mg2 - O3	2.0667		2.0349	2.0251
Mg2 – Si	2.7866		2.8582	2.8233

достаточно хорошо описать структурные, упругие и термодинамические характеристики кристалла. При этом в совокупности с учетом упругих свойств, описание кристалла в ионно-ковалентной модели является более адекватным, чем в ионной.

Расчет энергии точечных дефектов в кристалле форстерита

Оптимизированные значения потенциалов межатомного взаимодействия были использованы для расчета энергии различных точечных дефектов в форстерите. Результаты представлены в табл. 4.12. Для обозначения дефектов использовались обозначения Крёгера-Винка: нижний индекс обозначает позицию в кристалле, верхний – заряд, избыточный положительный (•), избыточный отрицательный (′) по отношению к заряду ненарушенной матрицы (×), *v* – вакансия, і – интерстиция. При расчетах в ионном приближении дефекты, как и атомы ненарушенной решетки, полностью ионизированы. Введение степени ковалентности связи будет уменьшать эффективные заряды на атомах и соответствующих дефектах.

Энергии, вносимые в кристалл различными собственными дефектами, рассчитаны по ионной и ионно-ковалентной моделям. Результаты, полученные по ионной модели, соответствуют известным литературным данным [Jaoul O. et al., 1995; Wright K., Catlow C.R.A, 1994; Béjina F. et al., 2009; Walker A.M. et al., 2006, 2009; Richmond N.C., Brodholt J.P., 2000]. Наибольшие отличия от литературных данных наблюдаются для вакансии кремния, энергия которой составля-

Пооттия	Ионная модель		Ионно-ковалентная модель		
Позиция	Дефект	(Ед), эВ	Дефект	(<i>E</i> _д), эВ	
M1	п	24.5	v ^{I.62f} _{Mg}	16.2	
M2	V _{Mg}	26.4	$v \frac{1.650}{Mg}$	17.9	
	Mgi	-11.5	Mg _i ^{1.62} •	-6.5	
M3			Mg _i ^{1.65} •	-5.9	
		-17.1	$Mg_i^{1.62}$ •	-12.4	
M14			Mg _i ^{L65} •	-13.9	
M1	Mg ^{••} _i split	-17.8	Mg _i ^{1.62} • <i>split</i>	-14.2	
			Mg _i ^{1.65} • <i>split</i>	-13.8	
S1	V _{Si}	101.0	v ^{3.17'} Si	66.1	
	0	-66.5	C:3.17 •	-51.2	
S3	51 _i	-76.3	51,	-56.6	
01		28.0	v _O ^{1.63} •	21.2	
02	v	25.2	v ₀ ^{1.63} •	15.3	
03	1	24.4	v _O ^{1.59} •	13.7	
M1	Cr • M1	-15.4	Cr ^{0.78} •	-15.6	
M2	Cr •	-16.7	Cr ^{0.75} •	-16.3	

Таблица 4.12. Энергии дефектов в кристалле форстерита (эВ)

ет от 100.01 [Wright K., Catlow C.R.A, 1994] до 101.76 эВ [Richmond N.C., Brodholt J.P., 2000]. Были проведены расчеты энергии вакансии кремния разными способами и получены несколько различные результаты. Если при поиске энергии дефекта для оптимизации использовался метод Ньютона–Рафсона, а центр дефектной области находился точно в позиции кремния, энергия вакансии кремния составляла 102,2 эВ. Увеличение R_1 и R_2 до 11 и 24 Å не привело к изменению результата. Однако незначительное смещение центра дефектной области относительно координат Si, приводящее к нарушению симметрии дефектной области, снизило энергию вакансии кремния до 100.99 эВ при R_1 и R_2 , составляющих 11 и 24 Å соответственно. Использование метода *rfo* (rational function optimisation) при несмещенном центре дало 103,4 эВ, в то время как при смещении центра и R_1 и R_2 , составляющих 11 и 24 Å, энергия вакансии кремния составила 100.99 эВ. Для дальнейших расчетов были использованы минимальные значения энергии кремниевой вакансии, полученные в работе [*Урусов В.С., Дудникова В.Б.*, 2011]. При расчете энергии кислородной вакансии в позиции ОЗ первоначально полученное значение 24.9 эВ при сдвиге центра дефекта относительно координат O3, использовании *rfo* оптимизатора и R_1 и R_2 , составляющих 11 и 24 Å, удалось снизить до 24.4 эВ.

Обращает на себя внимание то, что энергии собственных дефектов, оцененные в ионно-ковалентном приближении существенно ниже, чем при расчетах в ионном приближении. Из результатов расчетов в ионно-ковалентном приближении, как и в ионном приближении, следует, что для образования магниевых вакансий позиция М1 предпо-чтительнее по сравнению с М2. Кислородные вакансии легче образуются в позиции ОЗ, наименее выгодна позиция О1 с короткой длиной связи Si-O1. В ионной модели энергии наиболее выгодных магниевых и кислородных вакансий имеют близкие значения. Из расчетов, проведенных в ионно-ковалентном приближении, следует, что кислород-ные вакансии в позициях О2 и О3 энергетически более выгодны, чем вакансии. Согласно обеим моделям, вакансии кремния привносят в кристалл в 4 раза больше энергии, чем вакансии магния. Для магниевых интерстиций из незанятых магниевых позиций в обеих моделях предпочтительна позиция М4, большего размера (аналогичная позиции M2). Вместе с тем наиболее энергетически выгодными оказались split интерстиции [Jaoul O. et al., 1995], где интерстициальный ион и смещенный из позиции М1 ион магния локализуются вблизи образовавшейся магниевой вакансии.

Расчет энергии образования собственных дефектов в форстерите и оценка их концентрации

В химии дефектов, разработанной для ионного приближения, процессы создания или аннигиляции дефектов записываются с помощью квазихимических реакций, к которым применяются закон действующих масс и условие электронейтральности. Каждая реакция должна сохранять число атомов, заряд и кристаллическую структуру, т.е. позиции в решетке или сохраняются, или создаются (удаляются) в стехиометрическом соотношении, соответствующем формуле Mg₂SiO₄. В общем виде, пригодном для ионно-ковалентного приближения, образование дефекта Френкеля (на примере магниевого дефекта) может быть выражено следующей реакцией: $Mg_{Mg}^{\times} \Leftrightarrow v_{Mg}^{qMg'} + Mg_i^{qMg'}$, где q_{Mg} – заряд магния в позиции М1 или М2 в соответствии с тем, где образуется дефект. Энергия образования дефекта Френкеля ($E_{\rm F}$) представляет собой сумму энергии вакансии и интерстиции: $E_{\rm F} = E_{\rm g} (v_{Mg}^{qMg'}) + E_{\rm g} (Mg_i^{qMg'})$. При этом и для вакансии и для интерстиции выбираются наиболее энергетически выгодные конфигурации, приводящие к образованию нейтрального дефекта.

Полученные значения энергии образования магниевых и кремниевых дефектов Френкеля в форстерите, для ионной и ионноковалентной моделей, представлены в табл. 4.13. Для удобства сравнения различных видов дефектов в скобках показаны энергии образования в расчете на один точечный дефект. Видно, что ионноковалентная модель дает существенно более низкие значения энергии образования дефектов.

Для оценки концентрации дефектов Френкеля константа равновесия реакции их образования, $K_{\rm p}$, была представлена следующим образом

$$K_{\rm F} = [v_{\rm Mg}^{qMg^{\bullet}}][{\rm Mg}_{\rm i}^{qMg^{\bullet}}] / [{\rm Mg}_{\rm Mg}^{\times}] = \exp(-E_{\rm F}/kT), \qquad (4.6)$$

где $[v_{Mg}^{qMg'}]$, $[Mg_i^{qMg\bullet}]$ и $[Mg_{Mg}^{\times}]$ – концентрации магниевых вакансий, интерстиций и общая концентрация магния в форстерите соответственно, k – постоянная Больцмана, T – температура. Равновесная концентрация дефектов Френкеля в форстерите (n_F/N) может быть оценена как:

$$n_{\rm F}/N = (2/7)^{1/2} \exp(-E_{\rm F}/2kT),$$
 (4.7)

где $n_{\rm F}$ – число дефектов Френкеля, N – число Авогадро. В табл. 4.13 представлены результаты расчета концентрации дефектов Френкеля для двух температур, для температуры кристаллизации форстерита (2163 К, верхняя строка), и в условиях, характерных для магматических процессов (1348 К, нижняя строка). Оценки сделаны с использованием значений $E_{\rm F}$, полученных по ионной и ионно-ковалентной моделям. В обоих случаях магниевых дефектов Френкеля в кристалле форстерита существенно больше, чем кремниевых. Вместе с тем различия в значениях концентрации дефектов по оценкам ионной и ионно-ковалентной моделей составляют десятки порядков.

Процесс образования дефектов Шоттки в форстерите в общем виде может быть представлен следующим образом:

Таблица. 4.13. Расчет энергии образования собственных дефектов в форстерите и их концентрации, а также оценка энергии растворения примеси хрома в форстерите в ионном и ионно-ковалентном приближениях

Ионная модель		Ионно-ковалентная модель				
дефект	Е, эВ	n/N $T_1 = 2163 \text{ K}$	дефект	Е, эВ	n/N $T_1 =$ 2163 K	
		$T_2 = 1348 \text{ K}$			$T_2 = 1348 \text{ K}$	
Магниевые дефекты Френкеля						
$V''_{Mg(M1)} + Mg^{\bullet\bullet}_{i(M4)}$	7.4 (3.7)	1×10 ⁻⁹	$v_{Mg(M1)}^{1.62} + Mg_{i(M4)}^{1.62}$	3.8 (1.9)	2×10 ⁻⁵	
		8×10 ⁻¹⁵			4×10 ⁻⁸	
$V''_{Mg(M1)} + Mg^{\bullet \bullet}_{i(M1 \text{ split})}$	6.7 (3.4)	8×10 ⁻⁹	$V_{Mg(M1)}^{1.62}$ + $Mg_{i(M1 split)}^{1.62}$ •	2.0 (1.0)	2×10 ⁻³	
		2×10 ⁻¹³			9×10 ⁻⁵	
Кремниевый дефект Френкеля						
$V_{Si}^{""} + Si_{i(S3)}^{"""}$	24.7 (12.4)	9×10 ⁻³⁰	$v_{Si}^{3.17} + Si_{i(S3)}^{3.17}$	9.5 (4.7)	5×10 ⁻¹²	
		4×10 ⁻⁴⁷			9×10 ⁻¹⁹	
Дефект Шоттки						
$2 v_{Mg(M1)}^{"} + v_{Si}^{""} + 4 v_{O3}^{""}$	35.1 (5.0)	2×10 ⁻¹²	$v \frac{1.62 \notin}{M_{g}(M1)} + v \frac{1.65 \notin}{M_{g}(M2)} + v \frac{3.17'}{Si} + 2 v_{O2}^{1.63 \bullet} + 2 v_{O3}^{1.59 \bullet}$	14.0 (2.0)	2×10 ⁻⁵	
		2×10 ⁻¹⁹			3×10 ⁻⁸	

$$2Mg_{Mg}^{\times} + Si_{Si}^{\times} + 4O_{O}^{\times} = 2 v_{Mg}^{qMg'} + v_{Si}^{qSi'} + 4 v_{O}^{qO\bullet} + Mg_{2}SiO_{4}, \quad (4.8)$$

где q_{si} и q_0 – заряды кремния и кислорода. Энергия образования дефекта Шоттки складывается из следующих слагаемых:

$$E_{\rm Sch} = 2 E_{\rm g} (v_{\rm Mg}^{qMg'}) + E_{\rm g} (v_{\rm Si}^{qSi'}) + 4 E_{\rm g} (v_{\rm O}^{qO\bullet}) + E_{\rm crpykr} ({\rm Mg}_2 {\rm SiO}_4).$$
(4.9)

В табл. 4.13 показаны наиболее энергетически выгодные конфигурации дефектов Шоттки и соответствующие им энергии образования. Для ионной модели это две магниевые вакансии в позиции М1, вакансия кремния и четыре кислородные вакансии в позиции О3. Для ионно-ковалентной модели такая конфигурация энергетически выгодна, но при этом образуется заряженный дефект. Оптимальной конфигурацией для электронейтрального дефекта будет сочетание вакансий магния в позициях М1 и М2, вакансии кремния и кислородных вакансий: двух в позиции О2 и двух в позиции. В табл. 4.13 приведены также значения концентрации дефектов Шоттки для температур 2163 и 1348 К, оцененные следующим образом:

$$n_{\rm Sch}/N = \exp(-E_{\rm Sch}/7kT).$$
 (4.10).

Сравнение полученных результатов свидетельствует о том, что магниевые дефекты Френкеля являются энергетически выгодными и наиболее вероятными дефектами в форстерите, независимо от использованной модели. Однако ионно-ковалентное приближение дает существенно более низкие значения энергии образования собственных дефектов и более высокие их концентрации. Отсутствие надежных экспериментальных оценок этих величин не позволяет сделать выбор между результатами вычислений, полученными в разных моделях. Оценки, сделанные в ионно-ковалентном приближении, кажутся более реалистичными при сравнении с результатами, известными для шелочногалоидных и оксидных систем. Вместе с тем квантово-механические расчеты энергии магниевой вакансии и split интерстиции в позиции М1 в форстерите [Walker A.M. et al., 2009] хорошо согласуются с расчетами, проведенными в ионном приближении. Энергия образования дефекта Шоттки в форстерите, рассчитанная в ионном приближении (35.1 эВ), более соответствует квантово-механическим оценкам (30.25 эВ [Brodholt J., 1997]), чем рассчитанная в ионно-ковалентном приближении (14 эВ). Однако энергия образования собственных дефектов в оливине, по оценкам, сделанным из концентрационных зависимостей коэффициентов распределения микропримесей, составляет 3.4-3.7 эВ [Дудникова В.Б., Урусов В.С., 1992], что хорошо согласуется с оценкой энергии образования дефектов Френкеля по механизму образования интерстиций в пустых магниевых позициях (3.8 эВ), проведенной в ионно-ковалентном приближении.

Наличие альтернативных оценок энергии образования и концентрации собственных дефектов по сравнению с результатами ионной модели может быть полезно при анализе электрических, механических, диффузионных свойств форстерита, в значительной мере определяемых точечными дефектами кристалла.

4.8. ПОВЕДЕНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ РАДИАЦИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ ЦИРКОНА – СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ НАБОРОВ ПОТЕНЦИАЛОВ

На протяжении последних лет выполнен ряд МД вычислений для структуры циркона ZrSiO₄ [Trachenko K. et al., 2004; Yu J. et al., 2009], в которых использованы различные наборы параметров межатомных потенциалов, что приводит к различиям в получаемых результатах. Поэтому в работе с участием авторов [Урусов В.С., Гречановский А.Е., Еремин Н.Н., 2011] было изучено влияние способа получения и типа межатомных потенциалов на кинетику накопления и отжига дефектов, возникающих в цирконе в результате движения в нем атома отдачи. В структуре циркона выбирался фрагмент, содержащий 1.0-1.5 миллионов атомов. Один из атомов циркония замещается атомом тория. На предварительном этапе моделирования фрагмент структуры приводится в состояние теплового равновесия в течение 10 пс при температуре моделирования T_{MOR} (которая, как правило, составляет 300 K) с использованием ансамбля NPT (количество атомов N во фрагменте структуры, давление Р на его стенки и температура Т остаются постоянными). Временной шаг моделирования составлял 0.5-1.0 фс. Основной этап моделирования выполнялся с использованием микроканонического ансамбля *NVE* (количество атомов *N* во фрагменте структуры, объем структуры V и энергия Е остаются постоянными). Для вычислений использовался программный комплекс DL POLY [Todorov I.T., Smith W., 2004]. Перед началом МД моделирования были критически рассмотрены четыре набора параметров атомистических межатомных потенциалов, имеющихся в литературе, и сравнены основные результаты статического расчета структуры и свойств циркона.

Для первого набора параметров межатомных потенциалов «Zircon 1» [Замятин Д.А. и др., 2009] взаимодействия Zr-O, Si-O и O-O взяты в виде букингемовского потенциала. Они характеризуются отсутствием диполь-дипольного взаимодействия. Кроме того, для улучшения воспроизведения свойств циркона дополнительно использовался потенциал Морзе для тройки Zr-(O)-Si. Численные параметры, входящие в выражения для потенциалов (табл. 4.14), были оптимизированы с помощью программного комплекса GULP с использованием экспериментальных значений параметров элементарной ячейки, координат атомов, постоянных упругости и термодинамических свойств. Структурные параметры для циркона взяты из [Robinson K. et al., 1971b], постоянные упругости – из [Özkan et al., 1974], теплоемкость и энтропия – из [Ahrens T.J., 1995; Devanathan R. et al., 2004]. Стартовые значения эффективных зарядов катионов и анионов взяты из неэмпи-

Таблица 4.14. Наборы параметров межатомных потенциалов, использованных при моделировании циркона

Набор «Zircon 1» / «Zircon 1-TBP».						
Заряды на атомах: $q(Zr) = 2.8 e_0, q(Si) = 2.2 e_0, q(O) = -1.25 e_0$						
Потенциал Букингема	Связь	А, эВ	$ ho, { m \AA}$	<i>С</i> , эВ·Å ⁶	$R_{\rm max}$, Å	
	Zr-O	1139.9	0.315	0.0	8.0	
	0-0	4048.394	0.27047	0.0	8.0	
	Si-O	301.0	0.318	0.0	8.0	
Потенциал Морзе	Связь	<i>D</i> , эВ	α, Å-1	<i>r</i> ₀ , Å	R _{max} , Å	
	Zr-O-Si	1.45	1.85	2.5	8.0	
Трех- частичный потенциал	Атом 1	Атом 2	Атом 3	k _в , эВ∙град-²	Θ, град	
	Si	0	0	1.09724	109.47	
Набор «Zircon 2». Заряды на атомах: $q(Zr) = 3.428 e_0, q(Si) = 1.356 e_0, q(O) = -1.196 e_0$						
Потенциал Букингема	Связь	А, эВ	<i>ρ</i> , Å	<i>С</i> , эВ∙Å ⁶	$R_{\max}, Å$	
	Zr-O	1477.0	0.317	0	8.0	
	0-0	9245.0	0.2617	100.0	8.0	
Потенциал Морзе	Связь	<i>D</i> , эВ	α, Å-1	<i>r</i> ₀ , Å	R _{max} , Å	
	Si-O	1.252	2.83	1.627	8.0	
Набор «Zircon 3». Заряды на атомах: $q(Zr) = 2.4 e_0$, $q(Si) = 2.4 e_0$, $q(O) = -1.2 e_0$						
Потенциал Букингема	Связь	А, эВ	$ ho, { m \AA}$	$C, \Im B \cdot Å^6$	$R_{\rm max}, { m \AA}$	
	Zr-O	17243.394	0.2265	128.3513	8.0	
	0-0	1388.773	0.3623	175.0	8.0	
	Si-O	18003.7572	0.2052	133.5381	8.0	

рических квантово-химических расчетов циркона [*Рыжков М.В. и др.*, 2008] и составляют 2.70, 2.30 и $-1.25e_0$ для Zr, Si и O. После процедуры оптимизации указанные величины составили соответственно 2.80, 2.20 и $-1.25e_0$.

Второй набор параметров межатомных потенциалов («Zircon 1-TBP»), кроме межатомных потенциалов из набора «Zircon 1», включал «трехчастичное взаимодействие» (потенциал изгиба угла связи) в тетраэдре SiO₄.

Для третьего набора параметров межатомных потенциалов «Zircon 2» [*Trachenko K. et al.*, 2004] взаимодействия Zr-O и O-O взяты в виде букингемовского потенциала, а взаимодействие Si-O – в виде потенциала Морзе (табл. 4.14). Взаимодействие О-О характеризуется наличием диполь-дипольного взаимодействия. Можно отметить низкое значение эффективного заряда на кремнии ($q(Si) = 1,356e_0$) и слишком высокое – на цирконии ($q(Zr) = 3,428e_0$), хотя точность, с которой приводятся эти значения, неоправданно высока. Параметры этого набора потенциалов оптимизированы с использованием программного комплекса GULP.

Четвертый набор параметров межатомных потенциалов «Zircon 3» [*Yu J. et al.*, 2009] отличается от предыдущих потенциалов тем, что часть параметров потенциалов была найдена квантово-химическими расчетами малых фрагментов структуры, тогда как предыдущие потенциалы были получены путем итерационного сближения расчетных и экспериментальных значений структурных и физических характеристик циркона при варьировании параметров потенциалов. Потенциалы Si-O и O-O для кварца получены при вычислении из первых принципов энергии небольшого кластера H_4SiO_4 [Kramer et al., 1991]. Эти потенциалы были включены в полный набор параметров потенциала «Zircon 3» циркона и в дальнейшем не варьировались. Таким образом, при окончательном выводе потенциала «Zircon 3» оптимизировались лишь три параметра, характеризующие взаимодействие Zr-O.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений структуры, физических и термодинамических свойств циркона для четырех потенциалов («Zircon 1», «Zircon 1-TBP», «Zircon 2», «Zircon 3») проведено с помощью программного комплекса GULP (табл. 4.15).

Видно, что добавление трехчастичного потенциала незначительно влияет на структурные и упругие параметры, и в некоторой степени влияет на термодинамические параметры. Можно отметить, что значение модуля сжатия значительно лучше воспроизводится потенциалами «Zircon 2» и «Zircon 3». С другой стороны, для этих потенциалов модуль сдвига воспроизводится хуже.

Сравнение экспериментального и расчетного значений энтропии и изобарной теплоемкости циркона при разных температурах для тестируемых потенциалов показывает, что во всем интервале температур – от комнатной до температуры плавления эти величины воспроизводятся с высокой точностью. В целом сравнение результатов этих расчетов не дает оснований для предпочтения одного из потенциалов другому.

Однако расчет значений α (часть энергии первично выбитого атома, которая расходуется на формирование френкелевских пар ФП в каскаде смещенных атомов КСА) позволил выделить оптимальный набор потенциалов. Количество ФП в КСА достигает значений от 5300 до 61900 в зависимости от выбора потенциала. Количество ФП в конце модели-
Таблица 4.15. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для четырех наборов параметров межатомных потенциалов. В скобках указана разница между расчетными и экспериментальными значениями параметров в процентах

	Эксперимент	«Zircon 1»	«Zir- con 1-TBP»	«Zircon 2»	«Zircon 3»	
a, Å	6.607	6.613 (0.09)	6.617 (0.15)	6.641 (0.51)	6.560 (-0.71)	
<i>c</i> , Å	5.982	6.011 (0.48)	6.000 (0.30)	5.900 (-1.37)	6.147 (2.76)	
<i>d</i> (Si-O), Å	1.620	1.581 (-2.42)	1.580 (-2.45)	1.578 (-2.59)	1.597 (-1.43)	
d(Zr-O ₁), Å	2.130	2.133 (0.13)	2.130 (0.00)	2.148 (0.81)	2.119 (-0.52)	
$d(\text{Zr-O}_2), \text{\AA}$	2.269	2.371 (4.50)	2.376 (4.73)	2.312 (1.91)	2.384 (5.07)	
С ₁₁ , ГПа	424.0	313.5 (-26.1)	316.0 (-25.5)	434.4 (2.5)	454.6 (7.2)	
С ₃₃ , ГПа	490.0	377.1 (-23.1)	380.3 (-22.4)	519.0 (5.9)	435.5 (-11.1)	
С ₄₄ , ГПа	114.0	76.6 (-32.8)	77.0 (-32.5)	106.6 (-6.5)	95.8 (-16.0)	
С ₆₆ , ГПа	49.0	46.2 (-5.7)	47.3 (-3.4)	31.5 (-35.7)	63.5 (29.7)	
С ₁₂ , ГПа	70.0	44.1 (-36.9)	44.9 (-35.9)	48.0 (-31.4)	118.8 (69.8)	
С ₁₃ , ГПа	149.0	95.4 (-36.0)	95.2 (-36.1)	146.9 (-1.4)	146.2 (-1.9)	
<i>К</i> , ГПа	223.9	161.8 (-27.8)	162.8 (-27.3)	226.1 (1.0)	240.8 (7.5)	
<i>G</i> , ГПа	66.6	84.9 (27.5)	85.9 (28.9)	99.4 (49.3)	107.1 (60.8)	
<i>S</i> ₃₀₀ , Дж∕ (К∙моль)	84.6	96.2 (13.6)	94.0 (11.1)	75.7 (-10.6)	77.8 (-8.1)	
С ₃₀₀ , Дж/ (К∙моль)	98.6	108.1 (9.4)	106.8 (8.1)	93.9 (-5.0)	92.4 (-6.5)	

рования составляет от 480 до 4970. Результаты расчетов энергий френкелевских пар (ФП) для атомов Zr, Si и O для всех четырех потенциалов представлены в табл. 4.16, в которой приведены также энергии ФП, полученные из первых принципов $E_{\rm FP,theor}$ [Crocombette J.-P., 1999]. Таблица 4.16. Сравнение энергий френкелевских пар, рассчитанных методом Мотта–Литтлтона, для четырех наборов параметров межатомных потенциалов с энергиями, полученными из первых принципов

Атомы		F (ab			
	«Zircon 1»	«Zir- con 1-TBP»	«Zircon 2»	«Zircon 3»	$E_{\text{FP,theor}}(ab)$ initio), $3B$
Zr	16.50	17.46	31.34	21.04	24.0
Si	10.98	11.56	6.46	19.05	22.9
0	9.73	9.32	10.63	10.42	7.3

Параметр α рассчитывался по формуле

$$\alpha = \frac{1}{E_{PKA}} (E_{FP}(\operatorname{Zr}) \cdot N_f(\operatorname{Zr}) + E_{FP}(\operatorname{Si}) \cdot N_f(\operatorname{Si}) + E_{FP}(\operatorname{O}) \cdot N_f(\operatorname{O})),$$
(4.11)

где $E_{FP}(Zr)$, $E_{FP}(Si)$, $E_{FP}(O)$ – энергия ФП атомов Zr, Si и O, $N_f(Zr)$, $N_f(Si)$, $N_f(O)$ – количество ФП атомов Zr, Si и O в конце моделирования, E_{PKA} – энергия первично выбитого атома. Вычисления для потенциалов «Zircon 1», «Zircon 1-TBP», «Zircon 2», «Zircon 3» дают значения 4.65, 3.72, 1.98 и 0.68. Таким образом, физически приемлемые значения (меньше 1) получаются лишь для потенциала «Zircon 3», который также приводит к наименьшему количеству ФП после окончания моделирования, что позволяет выделить его в качестве наиболее реалистичного набора.

Обобщая результаты различных приближений в расчетах энергетики дефектов в кристаллах и их сравнения друг с другом, можно прийти к определенному выводу, что существует очень высокая чувствительность вычисляемых свойств дефектов от выбора параметров и модели межатомных потенциалов. Отсутствие надежных экспериментальных данных об этих свойствах не позволяет судить с определенностью о достоинствах того или иного подхода. Таким образом, эта задача остается еще во многом открытой для дальнейшего углубленного анализа.

ГЛАВА 5 КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

5.1. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Феноменологическая теория твердых растворов замещения разработана в XX в. для ряда структурных типов, причем наиболее полно – для структурного типа NaCl. Согласно этой теории [*Урусов В.С.*, 1977; *Urusov V.S.*, 2001], энтальпия смешения твердого раствора $\Delta H_{_{CM}}$ со структурой NaCl при условии близости (равенства) характеров химической связи (степени ионности) чистых компонентов может быть найдена по следующей формуле:

$$\Delta H_{\rm cM} = (9/4) x_1 x_2 V K \delta^2 = x_1 x_2 Q(x), \tag{5.1}$$

где x_1 и x_2 – мольные доли чистых компонентов, V и K – мольный объем и модуль сжатия. Размерный параметр $\delta(x) = \Delta R/R(x)$, где $\Delta R = R_2 - R_1$, R_1 и R_2 – межатомные расстояния в чистых компонентах, R(x) – аддитивное межатомное расстояние в твердом растворе, а Q(x) – параметр взаимодействия, который в общем случае зависит от состава. Уравнение (5.1) может быть приближенно (с точностью до квадратов малых параметров $\delta_1 = \Delta R/R_1$ и $\delta_2 = \Delta R/R_2$) записано в аддитивном виде:

$$\Delta H_{\rm cM} = x_1 x_2 (x_1 Q_1 + x_2 Q_2), \tag{5.2}$$

где два параметра Маргулиса равны соответственно $Q_1 = (9/4)V_1K_1\delta_1^2$ и $Q_2 = (9/4)V_2K_2\delta_2^2$. Более точное разложение в степенные ряды относительно δ_1 и δ_2 (вплоть до их четвертых степеней) дает трехпараметрическое уравнение:

$$\Delta H_{\rm cM} = x_1 x_2 \left[x_1 Q_1 + x_2 Q_2 - 6 x_1 x_2 Q(x) \delta^2 \right], \tag{5.3}$$

из которого следует, что параметр взаимодействия может иметь небольшое отрицательное отклонение от аддитивности.

Согласно феноменологической теории, можно провести оценку таких свойств неидеального твердого раствора, как отклонение объема от правила Ретгерса и модуля сжатия К от аддитивности. Если параметры ячейки или межатомные расстояния подчиняются правилу Вегарда, то ΔV_{ex} неизбежно испытывает отрицательное отклонение от аллитивности

$$\Delta V_{\rm cm} = -x_1 x_2 (\Delta a)^2 (a + a_1 + a_2), \tag{5.4}$$

где параметр ячейки $a = x_1 a_1 + x_2 a_2$, а $\Delta a = a_2 - a_1$. Однако для твердых растворов со структурой NaCl характерно положительное отклонение межатомных расстояний и параметров ячейки от правила Вегарда, связанное с геометрическими искажениями смешанных октаэдрических катионных конфигураций вокруг общего аниона [Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В., 1997]:

$$\delta a = (3/4)x_1 x_2 (\Delta a)^2 / a, \tag{5.5}$$

где $\Delta a = a_2 - a_1$, $a = x_1 a_1 + x_2 a_2$. В этом случае отклонение мольного объема от правила Ретгерса равно:

$$\Delta V_{\rm CM} = [(x_1a_2 + x_2a_1 + (3/4)x_1x_2(\Delta a)^2/a]^3 - x_1a_1^3 - x_2a_2^3.$$
(5.6)

Отклонение модуля упругости от аддитивного поведения было найдено путем феноменологического анализа в работе [Fancher D.L., Barch G.R., 1971]:

$$\Delta K = K(x) - x_1 K_1 - x_2 K_2 = x_1 x_2 (K_1 - K_2) G/(1 + G x_1), \qquad (5.7)$$

где $G = (V_1 K_2 / V_2 K_1) - 1.$ Несколько позже, а затем параллельно с феноменологической структурно-термодинамической теорией, стали развиваться методы атомистических расчетов энергетики изолированных дефектов замещения в ионных кристаллах, основанные на известной модели Мотта-Литтлтона. С использованием такой методики в работе [Mackrodt W.C., Stewart R.F., 1979] были получены значения энергии вхождения изолированных примесей Ca²⁺, Sr²⁺и Ba²⁺ в структуру MgO. Как и следовало ожидать, энергия растворения примеси быстро возрастает с увеличением различия размеров иона хозяина (Mg²⁺) и примеси. Однако для расчетов свойств смешения протяженных по составу твердых растворов модель Мотта-Литтлтона едва ли пригодна, так как требуется дополнительно учитывать взаимодействия между многочисленными локальными конфигурациями вокруг атомов примесей, которые возникают в такой смеси. Очевидно, для этих целей нельзя ограничиться одной элементарной ячейкой структуры NaCl, содержащей всего четыре формульные единицы.

Следующим шагом в развитии методики моделирования твердых растворов стало использование сверхъячеек для различных составов твердого раствора. Как отмечалось в главе 1, в работе [*Tepesh P.D. et al.*, 1996] проведены расчеты внутренней энергии твердого раствора $Mg_x Ca_{1,x}$ О в сверхъячейке 2×2×2, состоящей из 64 атомов методом молекулярной динамики. Однако предсказанное значение энтальпии смещения в этой системе оказалось завышенным, что объясняется частичным упорядочением атомов в структуре твердого раствора, так как число катионов (32) в ячейке является недостаточным для имитации полностью неупорядоченного твердого раствора. В более поздних работах Алана и Лаврентьева [*Allan N.L. et al.*, 2001; *Lavrentiev M.Y. et al.*, 2001] использовались уже сверхъячейки 4×4×4 из 512 атомов (256 позиций замещения), что позволило улучшить воспроизводимость доступной экспериментальной информации для систем MgO–MnO и MgO–CaO.

В главе 1 также отмечено, что 1998 г. оксидные системы MnO–NiO, MgO–MnO, CaO–MnO были изучены методами *ab initio* [Konigstein M. et al., 1998], однако последующий критический анализ показал, что моделировались не твердые растворы, а упорядоченные промежуточные соединения определенного состава. В связи с этим перед нами встал вопрос о применении описанной в главе 2 оригинальной методики компьютерного моделирования неупорядоченных твердых растворов к различным изоморфным системам, в том числе к оксидным системам со структурой NaCl. В настоящей главе возможности этой методики демонстрируются при расчете свойств смешения в следующих системах: MgO–CaO, CaO–SrO, SrO–BaO, NaCl–KCl, Al₂O₃–Cr₂O₃–Fe₂O₃, BeAl₂O₄–BeCr₂O₄, ZrO₂–HfO₂. При этом были использованы согласованные наборы межатомных потенциалов, позволяющие корректно воспроизвести структурные, упругие и термодинамические характеристики всех чистых компонентов в широком диапазоне температур и составов (см. § 3.4).

5.2. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Для моделирования твердых растворов M_xM'_(1-x)О использовалась модель межатомных потенциалов, описанная в § 3.4 настоящей работы. Расчеты велись для сверхъячейки 4×4×4 без нетрансляционной

симметрии, т.е. в пр. гр. *P*1 (см. рис. 2.7, *а*, цветная вклейка). Катионы разного сорта распределялись с максимальной степенью неупорядоченности (с использованием критерия σ теории Брэгга–Вильямса) по 256 катионным позициям в требуемом стехиометрическом соотношении. Структурные и термодинамические свойства неупорядоченных твердых растворов Mg_xCa_(1-x)O, Ca_xSr_(1-x)O, Sr_xBa_(1-x)O рассчитаны для пяти составов x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 0.875 в интервале температуры 298–1800 К. Энтальпия смешения ΔH_{cm} , колебательная энтропия смешения ΔS_{mon} , конфигурационная энтропия S_k , свободная энергия Гиббса ΔG_{cm} рассчитывались по уравнениям (1.59)–(1.68).

На рисунке 5.1, *а* приведено сравнение полученных методом атомистических потенциалов значений ΔH_{cM} твердого раствора Mg_xCa_(1-x)O с результатами расчетов по уравнению (5.1) феноменологической теории, а также с результатами моделирования совокупностью методов *ab initio*, молекулярной динамики и статистического метода Монте-Карло [Allan N.L. et al., 2001; Tepesh P.D. et al., 1996]. Видно, что полученная атомистическим методом кривая значений ΔH_{cM} от состава обнаруживает некоторую асимметрию с максимальным значением 22.8 кДж/ моль при $x_{MgO} = 0.54$, что хорошо согласуется с расчетом [Allan N.L. et *al.*, 2001] методом Монте-Карло, приводящим к максимальному значению $\Delta H_{cM} = 25.4$ кДж для того же состава. Как упоминалось выше, значения энтальпии смешения, полученные в работе [Tepesh P.D. et al., 1996], завышены почти в два раза, что связано с моделированием не твердого раствора, а гипотетических упорядоченных соединений.

Синтетические твердые растворы $Ca_x Sr_{(1-x)}O$ и $Sr_x Ba_{(1-x)}O$ изучались методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии в работах Джекоба [Jacob K.T., Varghese V., 1995); Jacob *К.Т., Waseda Y.*, 1998] в интервале температур 973 – 1273К для $Ca_x Sr_{(1-x)}$ О и 1073 – 1423К для $Sr_x Ba_{(1-x)}$ О. В результате построены фазовые диаграммы для обеих систем и найдены критические температуры. На основе этих данных были вычислены термодинамические свойства твердых растворов: энтальпия и энтропия смешения, энергия Гиббса. На рис. 5.1, б приведены полученные нашим методом значения энтальпии смешения ΔH_{c_M} для твердого раствора Ca_xSr_(1-x)O в сравнении с экспериментальными данными [Flidlider G.V. et al., 1966; Jacob K.T., *Waseda Y.*, 1998]. Кривая значений ΔH_{cm} симметрична по составу с максимумом 4.7 кДж/моль при x_{сао} = 0.5. Видно, что полученные методом атомистических парных потенциалов значения находятся в пределах ошибок эксперимента ±1.2 кДж/моль. Энтальпия смешения $\Delta H_{\rm em}$ для Sr_sBa_(1,x)O (рис. 5.1, в) также хорошо согласуются с экспериментальными данными [Jacob K.T., Varghese V., 1995]. Максимальное значение энтальпии смешения $\Delta H_{\rm ex}$, рассчитанное по уравнению (1.51), состав-



Рис. 5.1. *а)* Энтальпия смешения ΔH_{cM} твердого раствора $Mg_x Ca_{(1-x)}O: 1 -$ атомистическое моделирование, 2 – феноменологический расчет по формуле (5.1), 3 – расчет [Allan N.L. et al., 2001], 4 – расчет [Tepesh P.D. et al., 1996].

б) Энтальпия смешения ΔH_{c_M} твердого раствора $\tilde{C}a_x Sr_{(1-x)}O$: 1 – атомистическое моделирование, 2 – феноменологический расчет по формуле (5.1), 3 – метод рентгеновской дифракции [Jacob K.T., Waseda Y., 1998], крупные точки – калориметрическое определение [Flidlider G.V. et al., 1966].

6) Энтальпия смешения ΔH_{cm} твердого раствора Sr Ba_(1-x)O: 1 – атомистическое моделирование, 2 – метод рентгеновской дифракции [Jacob K.T., Varghese V., 1995], 3 – феноменологический расчет по формуле (5.1).

ляет 6.8 кДж/моль при составе $x_{Mn0} = 0.52$, а экспериментальное значение ΔH_{cm} приблизительно равно 7.8 кДж/моль.

На рис. 5.2 показаны зависимости параметра взаимодействия Q(x) от состава твердого раствора. Видно, что параметр взаимодействия, полученный из ΔH_{α} как по уравнению (5.1) феноменологической теории,



Рис. 5.2. Зависимость параметра взаимодействия Q от состава твердого раствора: *a*) Mg_xCa_(1-x)O, *b*) Ca_xSr_(1-x)O, *b*) Sr_xBa_(1-x)O: кружки – атомистическое моделирование в сверхъячейке, квадраты – расчет по модели изолированной примеси Мотта–Литтлтона, штрихпунктир – расчет по формуле (5.1).

так и в атомистическом расчете, имеет небольшое отрицательное отклонение от аддитивности в согласии с экспериментальными данными, хотя абсолютные значения Q(x) заметно различаются в зависимости от метода расчета. Из формул (5.2) и (5.3) следует, что функция Q(x) может быть аппроксимирована трехпараметрическим уравнением:

$$Q(x) = x_1 Q_1 + x_2 Q_2 - x_1 x_2 c.$$
(5.8)

Анализ синтетических кривых Q(x), полученных атомистическим моделированием (сплошные линии на рис. 5.2), дает следующие значения параметра c: для $Mg_xCa_{1-x}O\ c \approx 1.8$ кДж/моль, для $Ca_xSr_{(1-x)}O\ c \approx 0.2$ кДж/моль, а для $Sr_xBa_{(1-x)}O\ c \approx 0.4$ кДж/моль. Вычисленные отклонения от аддитивности объема элементарной

Вычисленные отклонения от аддитивности объема элементарной ячейки ΔV и модуля упругости ΔK показаны на рис. 5.3 (*a*, *b*, *b*) и 5.4 (*a*, *b*, *b*). Для всех изучаемых систем, кроме CaO–SrO, отклонения объема от правила Ретгерса имеют положительный знак, а отклонения модуля упругости – отрицательный, что качественно согласуется с предсказаниями феноменологической модели по уравнениям (5.6) и (5.7). Для твердого раствора Ca_xSr_(1-x)O рассчитанные значения $\Delta V_{\rm cm}(x)$ обнаруживают отрицательное отклонение. Следовательно, параметры ячейки подчиняются правилу Вегарда, и отклонение объема $\Delta V_{\rm cm}(x)$ от аддитивности будет соответствовать уравнению (5.4) (рис. 5.3, *б*).

Что касается упругих свойств (рис. 5.4), то для всех трех изучаемых систем $\Delta K(x)$ показывает отрицательное отклонение от аддитивности в неплохом согласии с предсказаниями феноменологической теории. Для Mg_xCa_(1-x)O отрицательное максимальное отклонение составляет 13 ГПа, для Ca_xSr_(1-x)O – 3 ГПа, а для Sr_xBa_(1-x)O – 1.5 ГПа. Экспериментальные измерения K(x) отсутствуют.

В табл. 5.1 приведены результаты расчета колебательной энтропии смешения для различных составов твердых растворов в интервале температур от 300 до 1473 К. Обращает на себя внимание почти полная независимость значений $\Delta S_{\rm B}$ от температуры для каждого из составов. Величина параметра $Q_{\rm s} = \Delta S_{\rm B}/x_1x_2$ почти постоянна и равна 11.6±1.8 Дж/ (моль·К) для Mg_xCa_{1-x}O с некоторым уменьшением этой величины от 13.9 до 9.8 Дж/(моль·К) с уменьшением содержания MgO, а компенсационная температура τ , равная, согласно уравнению (1.65) $\Delta H_{\rm cм}/\Delta S_{\rm B} = Q/Q_{\rm s} = 1970\pm200$ К, несколько ниже, чем предсказанная ранее из феноменологического рассмотрения (2800 К) [*Урусов В.С и др.*, 1997]. Для Ca_xSr_(1-x)O параметр $Q_{\rm s}$ равен 2.7±0.2 Дж/(моль·К), компенсационная температура $\tau = 1740\pm200$ К. Для Sr_xBa_(1-x)O величина параметра $Q_{\rm s}$ равна 4.1±0.1 Дж/моль·К, компенсационная температура $\tau = 1660\pm200$ К.

На рис. 5.5 приведена полная энтропия смешения $\Delta S_{\rm cm}$ неупорядоченного твердого раствора для всех изучаемых твердых растворов



Рис. 5.3. Отклонения объема элементарной ячейки ΔV от правила Ретгерса: *a*) Mg_xCa_(t-x)O, *b*) Ca_xSr_(t-x)O, *b*) Sr_xBa_(t-x)O, кружки – компьютерное моделирование, штрихпунктирные линии – расчет по формуле (5.6), штрихпунктирная линия – расчет по формуле (5.4).



Рис. 5.4. Отклонения модуля упругости ΔK от аддитивности: *a*) Mg_xCa_(1-x) O, *б*) Ca_xSr_(1-x)O, *в*) Sr_xBa_(1-x)O. кружки – компьютерное моделирование, штрих-пунктир – расчет по формуле (5.7).

<i>T</i> , K		Δ <i>S</i> _в Дж/(моль К)				
	MgCaO	Ca. Sr. O	Sr _{o 105} Ba _{o 875} O			
298	0.91	0.25	0.38			
573	0.90	0.29	0.38			
873	0.88	0.29	0.38			
1173	0.86	0.30	0.39			
1473	0.85	0.26	0.37			
	cp.0.88(3)	cp.0.28(3)	cp.0.38(1)			
	Mg _{0.25} Ca _{0.75} O	Ca _{0.25} Sr _{0.75} O	Sr _{0.25} Ba _{0.75} O			
298	1.86	0.48	0.83			
573	1.91	0.54	0.84			
873	1.92	0.56	0.85			
1173	1.92	0.56	0.85			
1473	1.92	0.42	0.80			
	cp.1.90(4)	cp.0.51(5)	cp.0.83(3)			
	Mg _{0.5} Ca _{0.5} O	Ca _{0.5} Sr _{0.5} O	Sr _{0.5} Ba _{0.5} O			
298	2.88	0.66	1.07			
573	2.94	0.75	1.08			
873	2.92	0.77	1.09			
1173	2.90	0.78	1.09			
1473	2.89	0.68	0.99			
	cp.2.90(4)	cp.0.73(5)	cp.1.08(9)			
	Mg _{0.75} Ca _{0.25} O	$Ca_{0.75}Sr_{0.25}O$	$\mathrm{Sr}_{0.75}\mathrm{Ba}_{0.25}\mathrm{O}$			
298	2.50	0.48	0.75			
573	2.62	0.55	0.76			
873	2.63	0.57	0.76			
1173	2.63	0.57	0.76			
1473	2.63	0.53	0.74			
	cp.2.6(1)	cp.0.54(6)	cp.0.76(1)			
	Mg _{0.875} Ca _{0.125} O	$Ca_{0.875}Sr_{0.125}O$	Sr _{0.875} Ba _{0.125} O			
298	1.05	0.15	0.34			
573	1.16	0.18	0.34			
873	1.17	0.19	0.35			
1173	1.16	0.20	0.35			
1473	1.17	0.18	0.33			
	cp.1.14(9)	cp.0.18(2)	cp.0.34(1)			

Таблица 5.1. Зависимость колебательной энтропии смешения $\Delta S_{\rm B}$ от температуры и состава твердых растворов ${\rm Mg}_{x}{\rm Ca}_{{}_{l-x}}{\rm O}$, ${\rm Ca}_{x}{\rm Sr}_{{}_{(l-x)}}{\rm O}$ и ${\rm Sr}_{x}{\rm Ba}_{{}_{(l-x)}}{\rm O}$



Рис. 5.5. Энтропия смешения ΔS_{cm} твердого раствора как сумма конфигурационного и колебательного вклада: *a*) Mg_xCa_(1-x)O, *b*) Ca_xSr_(1-x)O, *b*) Sr_xBa_(1-x)O. Крестиками обозначены экспериментальные данные [*Jacob K.T. Varghese V*, 1995), *Jacob K.T., Waseda Y.*, 1998].

как сумма конфигурационной $\Delta S_{\rm K}$ и колебательной $\Delta S_{\rm B}$ составляющих. Можно видеть, что колебательная часть для твердых растворов с небольшой разницей в размере замещающих друг друга катионов ${\rm Ca}_x {\rm Sr}_{(1,x)}$ О и ${\rm Sr}_x {\rm Ba}_{(1-x)}$ О составляет при средних составах 12–16 % от полной энтропии смешения. Для твердого раствора с ограниченной смесимостью ${\rm Mg}_x {\rm Ca}_{(1-x)}$ О $\Delta S_{\rm B}$ составляет более трети значения полной энтропии смешения, т.е. она сильно влияет на величину свободной энергии и, следовательно, стабильность твердого раствора.

Графическое построение зависимостей энергий Гиббса от состава в диапазоне температур от 298 до 1800 К (через 50 К) и поиск минимумов на этих кривых позволили приближенно оценить границы устойчивости твердых растворов. На рис. 5.6 показаны рассчитанные этим методом линии сольвуса в сравнении с расчетом методом Монте-Карло и экспериментальными данными.

Оцененные значения критической температуры распада твердых растворов равны $T_{\rm kp} = 1085\pm25$ К при $x_{\rm CaO} = 0.50\pm0.05$ для Ca_Sr_(1-x)O (рис. 5.6, δ) и $T_{\rm kp} = 1355\pm25$ К при $x_{\rm SrO} = 0.52\pm0.05$ для Sr_xBa_(1-x)O (рис. 5.6, ϵ). Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными для всех трех систем в целом подтверждает успех атомистического компьютерного моделирования. Это открывает перспективы в ее дальнейшем использовании и для других твердых растворов. Особо подчеркнем, что такие малые величины, как $\Delta V(x)$, $\Delta K(x)$, а также $\Delta S_{\rm B}$ еще недоступны в большинстве случаев для прямого экспериментального определения.

5.3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ГАЛИТ NaCl-СИЛЬВИН KCl

Твердые растворы щелочных галогенидов относятся к числу наиболее изученных бинарных систем. Особенно пристальное внимание было уделено твердым растворам, которые образуются при повышенных значениях температуры между галитом NaCl и сильвином KCl. Первая работа по экспериментальному изучению купола распада твердого раствора галит-сильвин была проведена еще в 1918 г. Накеном [*Nacken R.*, 1918]. Уже тогда было установлено, что непрерывная смесимость твердых фаз в этой системе наступает только при температуре выше 500°C. В 50-х годах прошлого века Банк и Тичелаар [*Bunk A.J.H., Tichelaar G.W.*, 1953] воспроизвели и уточнили данные Накена, а в работе [*Barett W.T., Wallace W.E.*, 1954] была установлена зависимость параметров ячейки от состава и калориметрически определена



Рис. 5.6. Границы устойчивости твердого раствора: a) – Mg_xCa_(1-x)O, b) – Ca_xSr_(1-x)O, b) – Sr_xBa_(1-x)O. Сплошная линия и пунктир – атомистический расчет, штрихпунктир – экспериментальные данные [*Jacob K.T. Varghese V.*, 1995), *Jacob K.T., Waseda Y.*, 1998], точечная линия – расчет методом Монте-Карло [*Lavrentiev M.Y. et. al*, 2001].

энтальпия смешения твердого раствора во всем ряду составов. Достаточно полный обзор этих и более современных экспериментальных работ для этой системы дан в более поздней работе [*Bechuh Ю.И., Заковряшин С.П.*, 1979], где методом высокотемпературной рентгенографии была построена более точная кривая распада твердого раствора (с погрешностью 5°C) и уточнены координаты критической точки $T_{\rm кp} =$ 498 ± 5°C, $x_{\rm kp} = 63\pm1$ мол. %. В литературе можно также найти большое число расчетов методом

В литературе можно также найти большое число расчетов методом атомистических потенциалов изолированных примесей Na⁺ в KCl и K⁺ в NaCl, которые в целом дают хорошо согласующиеся результаты. Так, в 1962 г. Дик и Дас [*Dick B. G., Das T. P.*, 1962] подробно разработали свою модель разбавленного твердого раствора щелочных галогенидов (концентрация растворенного вещества <1 %). Авторы предположили, что при такой концентрации можно рассматривать только изолированные атомы примеси в решетке.

Значительно меньшее число исследований посвящено изучению энергетических и структурных характеристик непрерывных твердых растворов в этой системе. Одна из первых наиболее успешных попыток принадлежит Фанчеру и Барчу [Fancher D.L., Barch G.R., 1971], которые адаптировали модель Дика и Даса для всего ряда составов щелочногалоидных твердых растворов. Рассчитанные ими свойства (теплота и энтропия смешения), а также области стабильности всех щелочногалоидных твердых растворов со структурой типа NaCl хорошо согласовывались с имевшимися в то время экспериментальными данными.

В работе [Krishnamurthy C.V., Murti Y., 1986] описан новый метод вычисления термодинамических свойств смешения концентрированных ионных растворов. Модель определяет среднюю энергию взаимодействия и среднее расстояние между ионами путем определения парного потенциала, являющегося аддитивной величиной от парных потенциалов крайних членов твердого раствора. Таким образом, такой потенциал определяет взаимодействие «усредненных» ионов в так называемом «виртуальном» кристалле. С его помощью вычислена энтальпия смешения твердого раствора применением квазигармонической аппроксимации. Модель была опробована на твердом растворе галит-сильвин. Однако расхождения вычислений с экспериментальными данными были значительны.

Для расчета термодинамических свойств твердого раствора галитсильвин Такеши Кикучи [*Kikuchi T.*, 2000] применил метод молекулярной динамики. Потенциалы межатомного взаимодействия определялись квантово-химически для различных конфигураций второй координационной сферы катион–катион, а затем полученное аддитивное значение потенциала использовалось для описания взаимодействия движущихся атомов в пределах суперъячейки. Рассчитанные им значения энтальпии смешения твердого раствора находились в удовлетворительном согласии с экспериментом.

Метод квантовой механики (DFT теория) для моделирования твердого раствора галит-сильвин был использован в работе [*Walle A., Ceder G.,* 2005] Однако из-за невозможности конструирования неупорядоченного твердого раствора в суперъячейке результаты этой работы оставляют желать лучшего.

Для изучения свойств смещения и стабильности максимально неупорядоченных твердых растворов NaCl-KCl с помощью описанной в главе 2 методики моделирования был использован набор межатомных потенциалов, разработанный в § 3.4.5. Достоверность полученных результатов можно оценить на основе сравнения рассчитанных свойств смешения твердого раствора с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными. Моделирование неупорядоченных твердых растворов галит-сильвин осуществлялось по аналогии с моделированием твердых растворов оксидов шелочноземельных металлов в сверхъячейке с учетверенными параметрами структуры типа NaCl, содержащей 512 атомов (см. рис. 2.7, а, цветная вклейка). Однако, в отличие от моделирования твердых растворов оксидов, описанных в предыдущем параграфе, для составов $K_x Na_{1,x} Cl$ при x = 0.125, 0.25, 0.5, 0.75 и 0.875 неупорядоченные конфигурации ионов Na⁺ и K⁺ в сверхъячейке определялись уже по программе Binar. Все расчеты проводились в рамках группы Р1. Это позволило ионам смещаться из своих идеальных позиций, попадая в наиболее энергетически стабильные положения, а параметрам ячейки – искажаться. Так, оптимальная структура твердого раствора Na, K, Cl достигается для псевдокубической (триклинной) ячейки с параметрами a, b и c от 23.9578 до 23.9896 Å и углами α, β и γ от 89.95 до 90.02°. Тензор упругости содержит 21 значение, но 12 из них отклоняются от нуля не более чем на 0.07 ГПа. Упругие константы подчиняются приближенным равенствам $C_{11} \cong C_{22} \cong C_{33}$, $C_{12} \cong C_{13} \cong C_{23}$ и $C_{44} \cong C_{55} \cong C_{66}$, что подтверждает высокую степень «псевдокубично-сти» структуры. Кроме того, отклонение от правила Коши ($C_{12} = C_{44}$) не превышает 0.5 ГПа, что свидетельствует о высокой степени сферичности взаимодействия между ионами в твердом растворе.

В результате процедуры минимизации энергии были рассчитаны значения объема V(x) и модуля сжатия K(x), структурной энергии $E_{\rm crp}(x)$ для 0 К, а также теплоемкости $C_{\nu}(x)$ и колебательной энтропии $S_{\rm B}(x)$ в температурном интервале 298–1100 К для пяти составов твердого раствора Na_xK_{1-x}Cl. Это позволило по формулам (1.59)–(1.68) вычислить основные термодинамические свойства твердого раствора. На рис. 5.7 показано сравнение полученных значений энтальпии смешения $\Delta H_{\rm cm}$ с



Рис. 5.7. Энтальпия смешения ΔH_{cm} твердого раствора NaCl–KCl: белые кружки – атомистическое моделирование, черные кружки – экспериментальные данные [*Barett W.T., Wallace W.E.*, 1954]; крестики – вычисления по модели Дика и Даса [*Dick B.G., Das T.P.*, 1962], линия – феноменологический расчет по формуле (5.1).

калориметрическими данными [Barett W.T., Wallace W.E., 1954], которые согласуются между собой в пределах ошибки эксперимента.

На этом же рисунке приведены результаты расчетов ΔH_{em} работы [*Dick B.G., Das T.P.,* 1962] и по феноменологической модели. Можно видеть, что различные и независимые вычисления ΔH_{em} приводят к близким результатам, хотя расчеты по феноменологической теории дают несколько заниженные значения энтальпии смешения.

В табл. 5.2 приведены результаты расчета колебательной энтропии смешения в диапазоне температур от 300 до 1000 К. Отметим почти полную независимость значений $\Delta S_{\rm B}$ от температуры для всех составов. Величина параметра Q_s почти постоянна и равна 9.2 Дж/(моль·К) с некоторым уменьшением ее от 9.6 до 8.5 Дж/(моль·К) по мере уменьшения содержания NaCl, а компенсационная температура $\tau = 2200\pm200$ К неплохо согласуется с предсказанной ранее из феноменологического анализа (2800±500 К) [Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В., 1997].

Вычисленные отклонения объема от правила Ретгерса (рис. 5.8) имеют положительный знак, а отклонения модуля упругости от аддитивности – отрицательный (рис. 5.9), что качественно согласуется с предсказаниями феноменологической модели. Отметим, что проведенные вычисления хорошо согласуются с недавними экспериментальны-

	Т, К											
XNaCI	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	средн.	Qs	τ, κ
0.125	1.035	1.044	1.049	1.051	1.052	1.053	1.054	1.054	1.046	1.05	9.6	1950
0.25	1.760	1.775	1.783	1.787	1.789	1.790	1.791	1.793	1.786	1.80	9.6	1960
0.5	2.420	2.442	2.453	2.458	2.462	2.464	2.465	2.467	2.463	2.45	9.8	2020
0.75	1.590	1.608	1.617	1.621	1.468	1.626	1.627	1.628	1.626	1.60	8.5	2410
0.875	0.927	0.939	0.945	0.948	0.949	0.950	0.951	0.952	0.951	0.95	8.7	2640

Таблица 5.2. Колебательная энтропия смешения $\Delta S_{\rm B}$ (Дж/(моль·К)) и соответствующие значения параметра $Q_{\rm s}$ и компенсационной температуры τ



Рис. 5.8. Отклонения объема элементарной ячейки ΔV твердого раствора галит-сильвин от правила Ретгерса. Экспериментальные оценки [*Walker D. et al.*, 2005] – квадраты, сплошная линия – атомистический расчет.

ми данными для ΔK и ΔV [Walker D. et al., 2004–2005]. Графическое построение зависимости энергии Гиббса от состава для температурного ряда 300–1100 К (через 50 К) и поиск минимумов на этих кривых позволили приближенно определить границы устойчивости твердого раствора галит-сильвин (в виде штриховой полосы, что связано с точностью графического построения), а также значение критической температуры $T_{\rm kp} = 720\pm25$ К при $x_{\rm NaCl} = 0.57\pm0.05$ (рис. 5.10). Сравнение с экспериментальными данными [Barett W.T., Wallace W.E., 1954] показывает удовлетворительную сходимость расчета с экспериментальная критическая температура распада несколько выше (780 К).



Рис. 5.9. Отклонения модуля упругости ∆К твердого раствора галит– сильвин от аддитивности. Экспериментальные оценки [*Walker D. et al.*, 2004] – квадраты, сплошная линия – атомистический расчет.



Рис. 5.10. Границы устойчивости твердого раствора галит-сильвин. Штриховая полоса – результат компьютерного моделирования, кружки – экспериментальные данные [*Barett W.T., Wallace W.E.*, 1954].

5.4. РАСЧЕТ СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ КОРУНД–ЭСКОЛАИТ–ГЕМАТИТ

Экспериментально смесимость в системе корунд Al_2O_3 -гематит Fe_2O_3 -эсколаит Cr_2O_3 изучалась неоднократно. Так, непрерывный ряд твердых растворов фиксировался при высоких температурах для системы корунд-эсколаит. Джекоб в 1978 г. [*Jacob K.T.*, 1978] экспериментально получил критическую температуру распада $T_{\rm xp}$ твердого раствора в 900°С при мольном содержании эсколаитовой составляющей $x(Cr_2O_3)$, равном 0.45. В работе [*Chatterjee N.D. et al.*, 1982] были экспериментально получены следующие данные (при атмосферном давлении): $x(Cr_2O_3) = 0.45$, $T_{\rm xp} = 945$ °С. Близость размеров атомов Сг и Fe предполагает неограниченную

Близость размеров атомов Cr и Fe предполагает неограниченную взаимную растворимость в равновесном состоянии уже при комнатной температуре. В работе [Grygar T. et al., 2003] проведен синтез и комплексное исследование системы Fe_2O_3 - Cr_2O_3 методами рентгеновской и нейтронной дифракции, мёссбауэровской и электронной спектроскопии. В этой работе сделан вывод, что гематит и эсколаит образуют непрерывный ряд твердых растворов, несмотря на то что в ряде более ранних экспериментальных работ, например в [Music S. et al., 1996], отмечается существование областей несмесимости даже при температурах выше 700°С. Авторы [Grygar T. et al., 2003] считают, что такие факты являются лишь результатом некорректной методики твердофазного синтеза. В [Murakami Y, Sawata A., Tsuru Y, 1999] также отмечался интервал несмесимости при содержании $x(Cr_2O_3)$ от 0.4 до 0.7 при 600°С (в работе [Grygar T. et al., 2003] $x(Cr_2O_3)$ от 0.5 до 0.6 при той же температуре). В статье [Murakami Y, Sawata A., Tsuru Y, 1999] существование такой области также объясняется медленной кинетикой твердофазовой реакции.

Для системы корунд-гематит ситуация существенно отличается. В работах [*Majzlan J., Navrotsky A., Evans B.J.*, 2002] и [*Feenstra A., Sämann S., Wunder B.*, 2005] экспериментально определено, что смесимость в этой системе существенно меньше, чем в случае корунда и эсколаита, что связано с большими различиями замещающих друг друга атомов и, следовательно, со значительными величинами эндотермической (положительной) энтальпии смешения, препятствующей взаимному растворению. Даже при температуре 1200°С в корундовую структуру входит лишь до 10 мольных % Fe₂O₃, а в гематитовую – до 15–20 % Al₂O₃. Более того, при дальнейшем повышении температуры образуется промежуточная ромбическая фаза состава AlFeO₃, следовательно, купол сольвуса не замыкается и непрерывного ряда не образу-

ется. Возможное положение сольвуса в отсутствие фазы AlFeO₃ можно лишь приближенно оценить как ~1500–1600°C при $x(Fe_2O_3) \sim 0.4$.

Для расчетов свойств смешения твердых растворов в системе корундэсколаит-гематит методом атомных потенциалов (модель потенциалов описана в § 3.4) была выбрана сверхъячейка $4 \times 4 \times 1$ структурного типа корунда (см. рис 2.7, *б*, цветная вклейка), содержащая 672 частицы (288 атомов кислорода и 192 катиона, состоящих из остова и оболочки). Расчеты свойств смешения проводились в пр.гр. *P*1 для бинарных составов ($M_{x}^{1}M_{1-x}^{2}$)₂O₃ с катионным соотношением $M^{1}:M^{2} = 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1.$ Для расчетов свойств смешения в тройной системе корунд-гематитэсколаит дополнительно рассчитывались еще 10 промежуточных составов (конфигурации 5, 6, 7 на рис. 2.6). Для каждого катионного соотношения по программе Binar рассчитывалась оптимальная неупорядоченная атомная конфигурация с учетом числа вторых соседей, равного 13 (рис. 2.12, *в*). Рассчитанные по формуле (1.59) зависимости энтальпии смешения от состава бинарных систем представлены на рис. 5.11, а на



Рис. 5.11. Энтальпия смешения бинарных твердых растворов со структурой корунда в сравнении с экспериментальными данными. Штрихпунктир – экспериментальные кривые для Al_2O_3 -Fe₂O₃ из [*Majzlan J. et al.*, 2002] (*1*) и [*Feenstra A. et al.*, 2005] (*2*). Квадраты – калориметрические данные для Al_2O_3 -Fe₂O₃ [*Majzlan J. et al.*, 2002]; треугольники – экспериментальные значения ΔH_{cm} для Al_2O_3 -Cr₂O₃ [*Chatterjee N.D. et al.*, 1982].

рис. 5.12 (цветная вклейка) приведен ландшафт поверхности энтальпии смешения в области тройных составов.

Из рис. 5.11 видно, что для всех трех бинарных систем энтальпия смешения описывается параболами с достаточно малым параметром асимметрии. Для бинарной системы корунд–эсколаит рассчитанные значения хорошо воспроизводят экспериментальные значения энтальпии смешения [*Chatterjee N.D. et al.*, 1982]. Как и следовало ожидать, минимальные значения энтальпии (менее 1 кДж во всем диапазоне составов) зафиксированы для системы эсколаит–гематит, что связано с близкими значениями ионных радиусов и электроотрицательностей атомов и предполагает отсутствие области распада твердого раствора при всех температурах, вплоть до комнатных.

Несколько хуже согласуются с экспериментальной информацией результаты расчета энтальпии смешения для системы корунд-гематит. Видно, что расчетные данные систематически занижены по сравнению с данными из [*Majzlan J. et al.*, 2002] и хорошо согласующимися с ними данными, полученными позже [*Feenstra A. et al.*, 2005]. Вероятно, это может быть связано с тем, что в энтальпию смешения таких систем могут вносить свой вклад более тонкие эффекты, например некоторое различие эффективных зарядов атомов Al и Fe, а также различные магнитные свойства компонентов. Не учтены настоящей моделью и эффекты ближнего упорядочения, которые, вероятнее всего, присутствуют в ограниченных твердых растворах Al₂O₃-Fe₂O₃, приводя к образованию промежуточной фазы AlFeO₃.

Ландшафт энтальпии смешения для тройной системы корундгематит-эсколаит, приведенный на рис. 5.12, был построен при помощи графической программы обработки трехмерного массива, содержащего 28 расчетных точек (3 состава – чистые компоненты, 15 бинарных составов и 10 – тройных, см. рис. 2.6).

Как видно из рис. 5.12, положительная во всем диапазоне составов энтальпия смешения имеет максимальные значения на несколько понижающемся от Fe к Cr «хребте», соединяющем составы Al_{1.0}Fe_{1.0}O₃ – Al_{1.0}Cr_{1.0}O₃. Минимальные значения энтальпии смешения (менее 1 кДж во всем диапазоне составов) зафиксированы на линии бинарной системы гематит–эсколаит.

Любопытен факт отрицательных, хотя и крайне малых, отклонений объемов от правила Ретгерса для всех бинарных (рис. 5.13) и тройных (рис. 5.14, цветная вклейка) составов твердого раствора. Это не наблюдалось в экспериментальных работах [Feenstra A. et al., 2005] и [Majzlan J. et al., 2002], где фиксировали линейную зависимость объема ячейки от состава твердого раствора корунд-гематит, а анализ данных, представленных в [Chatterjee N.D. et al., 1982] приводит к очень ма-



Рис. 5.13. Отклонения мольного объема от правила Ретгерса для бинарных систем корунд-гематит, корунд-эсколаит и эсколаит-гематит.

лым положительным отклонениям объема от правила Ретгерса для системы корунд-эсколаит. К сожалению, эти экспериментальные оценки отклонений объемов от аддитивности находятся в интервале ошибок измерения и не могут быть интерпретированы как значимые величины, поэтому определенное атомистическим моделированием малое отрицательное отклонение от правила Ретгерса не может быть сопоставлено с этими данными корректно.

Из рисунка 5.14 видно, что минимальные значения $\Delta V = -0.05$ Å³ зафиксированы для области составов Al_{1.2}Fe_{0.8}O₃ – Al_{1.0}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O₃. Отклонения модулей всестороннего сжатия от аддитивности также от-

Отклонения модулей всестороннего сжатия от аддитивности также отрицательны для всех бинарных (рис. 5.15) и тройных (рис. 5.16, цветная вклейка) составов твердого раствора. Соответствующие полученным значениям отклонений модуля сжатия от аддитивности экспериментальные данные пока неизвестны. Однако, если для системы гематит—эсколаит отклонения очень малы, то для двух других систем они составляют до -7 (Al–Cr) и даже -12 ГПа (Al–Fe), что может быть подвергнуто экспериментальной проверке. Для отклонений модуля сжатия промежуточных тройных составов наблюдается достаточно широкий «овраг», соединяющий составы Al_{1.0}Fe_{1.0}O₃ – Al_{1.0}Cr_{1.0}O₃, повышающийся от Fe к Cr. Для получения значений колебательной энтропии смешения $\Delta S_{\rm R}$

Для получения значений колебательной энтропии смешения $\Delta S_{\rm B}$ были проведены вычисления колебательных спектров кристаллов для всех составов при различных температурах. Колебательный вклад в об-



Рис. 5.15. Отклонения рассчитанных модулей всестороннего сжатия от аддитивности для бинарных систем корунд-гематит, корунд-эсколаит и эсколаит-гематит.

щую энтропию смешения $\Delta S_{_{CM}}$ рассчитывался по формуле (1.60). Проведенные расчеты показали, что значения $\Delta S_{_{B}}$ постоянны для каждого состава с точностью до 1–2 % во всем исследуемом интервале температур от 300 до 1800 К. Значения конфигурационной энтропии для бинарных составов рассчитывались по формуле (1.63). Полная энтропия смешения бинарных составов $\Delta S_{_{CM}}$ представлялась в виде суммы конфигурационного и колебательного вкладов. Вклады от электронной и магнитной составляющих не учитывались. Как видно из рис. 5.17, основной вклад в общую энтропию смещения при изучаемых температурах для данных систем дает конфигурационная энтропия, а колебательная энтропия составляет не более 18 % от полной энтропии смешения, что дает основание предполагать отсутствие зависимости $\Delta H_{_{CM}}$ от T.

дает основание предполагать отсутствие зависимости ΔH_{cM} от *T*. Вычисленные значения ΔH_{cM} и ΔS_{cM} позволили построить зависимости свободной энергии Гиббса от состава бинарных твердых растворов при различных температурах. На основе этих графических построений были найдены составы сосуществующих твердых растворов, отвечающих минимумам на кривых $\Delta G(x)$ при $T \ge 900$ К для системы корунд-гематит, при $T \ge 600$ К для системы корунд-эсколаит. Для системы гематит—эсколаит, как и следовало ожидать, полная смесимость



Рис. 5.17. Зависимость энтропии смешения ΔS_{cm} от состава бинарного твердого раствора при T = 900 К. Штрихпунктирной линией показана одинаковая для всех систем конфигурационная составляющая.

обнаружена уже при комнатной температуре. Теоретические диаграммы распада твердых растворов корунд-эсколаит и корунд-гематит приведены на рис. 5.18.

Для системы корунд-эсколаит критическая температура оценена как 1215±20 К, что согласуется с другими оценками этой величины, в том числе экспериментальными (1173 К [Jacob K.T., 1978] и 1218 К [Chatterjee N.D. et al., 1982]. Отметим, что кривая линии сольвуса относительно симметрична, и ее максимум близок к среднему составу x(Cr) = 0.47 в согласии с экспериментальными данными. В системе корунд-гематит по данным [Feenstra A., Sämann S., Wunder B., 2005] при $T \ge 1400$ K и выше образуется ромбическая фаза AlFeO₃, поэтому гипотетическую критическую температуру распада твердых растворов можно только приближенно оценить в интервале 1550-1800 К. Расчетные данные занижены по сравнению с экспериментальными оценками смесимости в этой системе, что, как отмечено выше, вероятно, связано с недооценкой в модели дополнительных энтальпийных эффектов, препятствующих смешению. Так, при температуре 1400 К по результатам расчета в состав корунда может войти 20 ат. % Fe, а экспериментальная величина [Feenstra A., Sämann S., Wunder B., 2005] равна около 8 %. При той



Рис. 5.18. Кривые сольвуса в системах корунд–эсколаит – 1 и корунд– гематит – 2. Расчет – сплошные линии, экспериментальные данные [*Chatterjee N.D. et al.*, 1982; *Feenstra A.*, *Sämann S.*, *Wunder B.*, 2005] – пунктирные.

же температуре расчет дает до 30 % А1 в гематите, а соответствующая экспериментальная оценка равна 15 %. По расчетным данным, линия сольвуса ассиметрична, и ее максимум существенно смещен в сторону корунда, что согласуется с экспериментальными оценками и эмпирическим правилом полярности изоморфных замещений, согласно которым ион с меньшим радиусом будет охотнее встраиваться в структуру более крупного [*Урусов В.С.*, 1987].

5.5. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ В СИСТЕМЕ BeAl₂O₄-BeCr₂O₄ С УЧЕТОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ Al(Cr) ПО РАЗЛИЧНЫМ ОКТАЭДРИЧЕСКИМ ПОЗИЦИЯМ

Сведения о равновесиях в системе BeO-Al₂O₃-Fe₂O₃-Cr₂O₃ представляют существенный интерес с точки зрения синтеза керамических материалов и оптических монокристаллов [Семин Е.Г. и др., 1976; Bukin G.V. et al., 1981; Суворов С.А. и др., 1986]. На основе фаз со структурой хризоберилла создан ряд перспективных материалов современной техники [Каминский А.А. и др., 1986], а также аналогов природного драгоценного камня – александрита [Bukin G.V. et al., 1981]. Анализ экспериментальных данных о субсолидусной области этой системы проведен в работах В.В. Гусарова с коллегами [Суворов С.А. и др., 1986; Гусаров В.В., Семин Е.Г., 1992].

Для расчетов кристаллических структур и свойств смешения твердых растворов хризобериллов была выбрана сверхъячейка $4 \times 2 \times 2$ структурного типа оливина с параметрами *a*, *b*, *c* ромбической ячейки, равными (в случае 100 % Al состава) 17.68 Å, 18.84 Å и 11.02 Å соответственно (рис. 2.7, *г*, цветная вклейка). Такая ячейка содержит 128 атомов Al (Cr, Fe), 64 атома Be и 256 атомов O. Так как каждый атом Al (Cr, Fe) состоит из двух частиц (остов и оболочка), то общее число частиц в такой ячейке равно 576. Для свободы сдвигов атомов из регулярных позиций и последующей релаксации структуры атомы сверхьячейки никакими операциями нетрансляционной симметрии между собой не связывались (пр.гр. *P*1). Расчеты свойств смешения проводились для различных катионных соотношений Me¹:Me² = 1:63, 1:31, 1:15, 3:13, 1:3, 5:11, 3:5, 1:1 (всего 19 бинарных составов, из которых 2 – чистые компоненты и 17 – промежуточные) с помощью модели потенциалов, разработанной в § 3.4 настоящей работы.

Сложность поиска неупорядоченных конфигураций различного состава в этой изоморфной системе заключается в двух обстоятельствах. Во-первых, в структуре хризоберилла существуют две различные октаэдрические позиции M1 (с точечной симметрией -1) и M2 (с точечной симметрией *m*), характеризующиеся собственным вторым катионным окружением. Во вторую координационную сферу позиций M1 попадают восемь соседей на расстоянии от 2.74 до 3.38 Å, при этом два ближайших катиона находятся также в M1 позициях, а остальные шесть – в M2 (рис. 5.19, *a*, цветная вклейка). Для позиций M2 окружение принципиально иное: всего десять вторых соседей на расстояниях от 2.91 до 3.54 Å, при этом шесть соседей находятся в M1 позициях, а четыре – в M2 (рис. 5.19, *б*). Следовательно, применение программы BINAR напрямую в данном случае невозможно.

Во-вторых, многочисленные экспериментальные факты говорят о крайне неравномерном катионном распределении по двум неэквивалентным структурным позициям в оливиновой структуре хризоберилла. Вхождение примесей *Cr и Fe в катионные позиции природного* александрита (хризоберилла с примесью хрома) изучалось различными экспериментальными (мёссбауэровская спектроскопия, прецизионный рентгеновский эксперимент) и теоретическими (расчеты изомерного сдвига и квадрупольного расщепления на ядрах) методами в работе [Weber S.-U. et al., 2007]. В ней отмечено существенное предпочтение ионами Cr(Fe) более крупных и менее симметричных позиций M2. Наблюдаемое уширение мёссбауэровской линии, отвечающей дублету трехвалентного железа в октаэдрической позиции, с точки зрения авторов этой работы, может быть интерпретировано как признак частичного вхождения ионов Fe³⁺ также и в M1 позицию. Однако небольшие количества структурной примеси Fe и, как следствие, низкая величина резонансного эффекта (менее 1 %) не позволяют разделить дублет на два спектра. Теоретические расчеты параметров спектра также соответствуют ионам Fe как в M2, так и в M1 позиции. Проведенные ранее ЯМР и ЭПР исследования кристаллов александрита [Yeom T.H. et al., 1998; Yeom T.H., Choh S.H., 2001] показали, что замещение Al \leftrightarrow Cr наблюдается в обеих октаэдрических позициях. Изучение методом ЭПР нескольких природных и синтетических кристаллов александрита показало, что в зависимости от метода приготовления образца коэффициент распределения Cr³⁺(M2)/Cr³⁺(M1) изменяется от 3:1 до 2:1 [Rager H. et al., 1998]. Между тем ионы Fe³⁺были зафиксированы только в M2 позиции, что согласуется с более ранними наблюдениями [Newnham R. et al., 1964; Barry W.R., Troup G.J., 1970]. В результате обработки данных прецизионного рентгеновского эксперимента Рабаданов и Дудка [Rabadanov M.K., Dudka A.P., 1998] предложили коэффициент распределения Сг³⁺(М^{II})/Сг³⁺(М^I) равный двум, а Fe³⁺(М^{II})/Fe³⁺(М^I) – четырем, что согласуется с более поздней работой [Scalvi R. M.F. et al., 2002].

Анализ представленных экспериментальных данных заставил авторов усложнить процедуру выбора атомной конфигурации для различных составов твердого раствора $BeAl_2O_4$ -BeCr₂O₄. Для составов, обогащенных алюминием ($BeAl_2O_4$ -BeAlCrO₄), катионное распределение ионов хрома по 64 позициям M1 и 64 позициям M2 в сверхъячейке подчинялось соотношению 1:2, предложенному в работе [*Rabadanov M.K., Dudka A.P.*, 1998]. Тогда степень дальнего порядка *q* равна Cr(M2)/(Cr(M1)+Cr(M2)) = 2/3. Соответственно для составов, обогащенных хромом ($BeCr_2O_4$ -BeAlCrO₄), распределение атомов алюминия по позициям выдерживалось с коэффициентом Al(M2)/Al(M1), равным 1:2. Программа BINAR применялась для размещения определенного количества катионов одного сорта не по 128, а по 64 позициям M1 и по 64 позициям M2 раздельно. Итоговые заселенности катионных позиций для всех изучаемых составов приведены в табл. 5.3, а зависимость распределения атомов Cr и Al по позициям в сверхъячейке от общего содержания Cr – на рис. 5.20.

Энтальпия смешения твердого раствора рассчитывалась по формуле (1.59). Проведенные пробные расчеты показали исключительную

Таблица 5.3. Позиционное размещение ионов Al и Cr по неэквивалентным октаэдрическим позициям в сверхъячейке в зависимости от состава твердого раствора

Число атомов в ячейке		Размещение по позициям						
Al	Cr	Al B M1	Al B M2	Сr в M1	Cr в M2			
128	0	64	64	0	0			
126	2	63	63	1	1			
124	4	63	61	1	3			
120	8	61	59	3	5			
112	16	59	53	5	11			
104	24	56	48	8	16			
96	32	53	53 43		21			
88	40	51	37	13	27			
80	48	48	32	16	32			
64	64	43	21	21	43			
48	80	32	16	32	48			
40	88	27	13	37	51			
32	96	21	11	43	53			
24	104	16	8	48	56			
16	112	11	5	53	59			
8	120	5	3	59	61			
4	124	3	1	61	63			
2	126	1	1	63	63			
0	128	0	0	64	64			

чувствительность ΔH_{cM} к катионному распределению ионов Al и Cr по октаэдрическим позициям в сверхъячейке. Так, для эквимолярного состава упорядоченный вариант размещения 64 ионов Cr только в позиции M1, а 64 ионов Al в позиции M2 приводит к $\Delta H_{cM} = 67.6$ кДж/моль. Обратный вариант (64 Cr в M2, 64 Al в M1) на 69 кДж более выгоден: $\Delta H_{cM} = -1.5$ кДж/моль. Этот факт, во-первых, подтверждает многочисленные наблюдения сильного предпочтения катионами Cr позиции M2, а во-вторых, указывает на тенденцию к образованию упорядоченной сверхструктуры BeAl^{M1}Cr^{M2}O₄. Случайное распределение ионов Al и Cr без учета позиционных предпочтений при q = 1/2 приводит к промежуточному значению $\Delta H_{cM} \approx 30-35$ кДж/моль. Упорядочение ка-



Рис. 5.20. Зависимость распределения атомов Cr и Al по позициям M1 и M2 в сверхъячейке от общего содержания Cr.

тионного распределения по схеме, приведенной в табл. 5.1, в два раза понижает это значение: максимальное значение $\Delta H_{_{CM}} = 16.5 \text{ кДж/моль}$. Рассчитанная зависимость энтальпии смешения от состава с учетом катионного распределения представлена на рис. 5.21.

Как видно из рисунка, энтальпия смешения описывается слегка асимметричной параболой, достигающей своего максимального значения при $x_{cr} = 0.55$.

Рассчитанная зависимость отклонений мольных объемов от правила Ретгерса приведена на рис. 5.22. Как и в случае корундовых систем, наблюдается крайне малое отрицательное отклонение объема от аддитивности: наибольшее отклонение $\Delta V = -0.15 \text{ Å}^3$. Такое отклонение, по-видимому, не может быть сопоставлено с экспериментальными измерениями необходимой точности.

Отклонения модулей всестороннего сжатия от аддитивности также отрицательны для всех составов твердого раствора (рис. 5.23). Отклонения малы и не превышают 3.5 ГПа, что, по-видимому, с трудом может быть подвергнуто экспериментальной проверке.

Полная энтропия смешения твердого раствора ΔS_{c_M} представлялась в виде суммы конфигурационного и колебательного вклада. Так как в структуре существуют две различные позиции, то значения конфигу-



Рис. 5.21. Энтальпия смешения твердого раствора $BeAl_2O_4$ – $BeCr_2O_4$ с учетом частично упорядоченного катионного распределения Al и Cr по позициям M1 и M2.



Рис. 5.22. Рассчитанные отклонения мольного объема от правила Ретгерса для твердого раствора BeAl₂O₄–BeCr₂O₄ с учетом частично упорядоченного катионного распределения Al и Cr по октаэдрическим позициям.



Рис. 5.23. Отклонения рассчитанных модулей всестороннего сжатия от аддитивности для твердого раствора $BeAl_2O_4$ – $BeCr_2O_4$ с учетом частично упорядоченного катионного распределения Al и Cr по октаэдрическим позициям.

рационной энтропии для промежуточных составов рассчитывались по формуле (1.62).

Для получения значений колебательной энтропии смешения $\Delta S_{\text{кол}}$ были проведены вычисления колебательных спектров для всех изучаемых составов при различных температурах в диапазоне от 300 до 1900 К. Расчеты показали, что значения $S_{\text{кон}\phi}$ являются для этой системы определяющими, а $\Delta S_{\text{кол}}$ – значительно меньше. Тем не менее следует отметить несколько необычное знакопеременное поведение кривой $\Delta S_{\text{кол}}(x)$: при $x_{\text{сг}}$ от 0.4 до 0.75 значения $\Delta S_{\text{кол}}$ отрицательные (рис. 5.24). Этот факт может быть интерпретирован как некоторая тенденция к образованию упорядоченной сверхструктуры в этом диапазоне составов. Отметим также, что величина $\Delta S_{\text{кол}}$ практически постоянны для каждого состава x (с точностью до 3–4 %) во всем исследуемом интервале температур, что дает основание предполагать отсутствие зависимости $\Delta H_{\text{сг}}$ от T.

что дает основание предполагать отсутствие зависимости ΔH_{cm} от *T*. Вычисленные значения ΔH_{cm} и ΔS_{cm} позволили построить зависимости свободной энергии Гиббса от состава бинарного твердого раствора при различных температурах в диапазоне от 300 до 2300 К. Отметим, что для эквимолярного состава твердого раствора ΔG_{cm} (x = 0.5) при $q(Cr^{M2}) = 2/3$ приближается к величине свободной энергии Гиббса для полностью упорядоченной сверхструктуры с нахождением ионов Al³⁺ исключительно в M1 позициях, а $Cr^{3+} - в$ M2 позициях, только



Рис. 5.24. Зависимость энтропии смешения $\Delta S_{_{CM}}$ от состава твердого раствора при T = 900 K.

при температурах, близких к температуре плавления (рис. 5.25). Таким образом, можно сделать вывод, что рекомендованное в работе [*Rabadanov M.K., Dudka A.P.*, 1998], и выбранное нами для моделирования твердых растворов значения степени дальнего порядка $q(Cr^{M2}) = 2/3$, по-видимому, несколько занижены. Это еще раз подтверждает наблюдаемый факт преимущественного вхождения примесных катионов Cr^{3+} в M2 позицию в структуре хризоберилла.

На основе графических построений были найдены составы сосуществующих твердых растворов, отвечающих минимумам на кривых $\Delta G(x)$ при $T \ge 1000$ К (рис. 5.26). Можно видеть, что положение сольвуса сильно зависит от распределения катионов по октаэдрическим позициям: статистическое распределение ($q(Cr^{M2}) = 1/2$) приводит к более узким областям существующих твердых растворов, чем частично упорядоченное ($q(Cr^{M2}) = 2/3$). Для последних критическая температура оценена как 2300 ± 20 К при $x_{Cr} = 0.45$, т.е. несколько превышает температуру плавления хризоберилла ($T_{na} = 2143$ К [Галахов Ф.Я., 1957], следовательно, купол сольвуса в действительности не замыкается. Более того, согласно данным Гусарова и Семина [Гусаров В.В., Семин Е.Г., 1992] при температуре 2016 К хризоберилл претерпевает фазовый переход в фазу с тетраэдрической координацией Al: α -Be^(IV)Al₁^(IV)Al₁^(IV)Al₁^(IV)Al₁^(IV)Al₁^(IV)Al₁^(IV)Al₁^(IV)Al₁^(IV)Al₁^(IV)Al₁



Рис. 5.25. Температурные зависимости ΔG_{c_M} для разных вариантов распределения ионов Cr³⁺ по M1 и M2 позициям в структуре эквимолярного твердого раствора BeAl₂O₄ – BeCr₂O₄.



Рис. 5.26. Кривые сольвуса в системе $BeAl_2O_4 - BeCr_2O_4$ для статистического ($q(Cr^{M2}) = 1/2$) и частично упорядоченного ($q(Cr^{M2}) = 2/3$) распределения катионов по октаэдрическим позициям. Штрихпунктирными линиями показано положение критической точки. Вертикальные и горизонтальные области ошибок соответствуют точности графического построения.

Наличие высокотемпературной фазы в области, близкой к точке плавления хризоберилла, определяет сложность его выращивания из расплава того же состава. Такая структурная перестройка объясняет экспериментальные наблюдения практически полного отсутствия более крупных, чем Al^{3+} , ионов Cr^{3+} в β -BeA1₂O₄ при достаточно большом их содержании в расплаве. Это можно объяснить высокой энергией стабилизации в кристаллическом поле иона Cr^{3+} и его сильным предпочтением к октаэдрической координации: изоморфное замещение координированных в этой полиморфной модификации тетраэдрически ионов Al^{3+} ионами Cr^{3+} крайне маловероятно.

5.6. РАСЧЕТ СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МОНОКЛИННЫХ ДИОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Природным аналогом ZrO_2 является минерал бадделеит, который зачастую содержит изоморфную примесь Hf, в то время как сам HfO₂, в отличие от ZrO_2 , в природе не встречается. Целью расчетов, проведенных на суперкомпьютерном комплексе СКИФ МГУ (<u>http://parallel.ru/cluster</u>) и представленных в работе [*Горяева А.М. и др.*, 2010], было выявление областей стабильности и пределов смесимости твердых растворов ZrO_2 -HfO₂ моноклинной фазы со структурным типом бадделеита. Расчеты были проведены для сверхъячейки 4×4×4 со снятой нетрансляционной симметрией, содержащей 768 атомов, для 13 различных бинарных составов при температуре 300 К, 450 К и 600 К. Расчеты оптимальной геометрии, энтропии и энтальпии системы проводились по программе GULP 3.4.

По результатам расчетов установлено, что в системе наблюдается полная смесимость уже при 300 К при отсутствии давления (рис. 5.27), кроме того, выявлено, что полная смесимость в системе ZrO_2 – HfO₂ достигается не только за счет энтропийного фактора (рис. 5.28), уменьшающего значение свободной энергии системы ΔG на величину - $T\Delta S_{\rm cm}$, но и за счет крайне редко встречаемого небольшого отрицательного значения энтальпии смешения $\Delta H_{\rm cm}$ (рис. 5.29).

Во всем диапазоне составов отклонение от линейной зависимости ΔV принимает положительное значение, а ΔK – отрицательное. Примечательно, что зависимость $\Delta V(x)$ принимает вид, симметричный зависимости энтальпии смешения ΔH_{cM} от состава. Также следует отметить, что все рассмотренные зависимости параметров смешения от состава системы имеют сильно асимметричный вид и во всех случаях аномальные значения находятся в области малых концентраций Zr в


Рис. 5.27. Свободная энергия смешения ΔG моноклинной системы ZrO_2 -HfO₂ при нормальном давлении и различных температурах.



Рис. 5.28. Энтропия смешения ΔS_{em} моноклинной системы ZrO_2 -HfO₂ при нормальном давлении и различных температурах.

 HfO_2 , смещая, таким образом, точки экстремума в сторону повышенного содержания Hf. Зависимость отклонения модуля упругости ΔK от аддитивности имеет также выраженную аномалию в области малых концентраций Hf в ZrO_2 . Для установления конкретных причин такого асимметричного поведения требуется проведение более детально-



Рис. 5.29. Энтальпия смешения ΔH_{cm} моноклинной системы ZrO_2 -HfO₂ при нормальном давлении.

го анализа твердых растворов с низкими концентрациями Zr и Hf в системе, что выходило за рамки выполненной работы [Горяева А.М. и др., 2010] и планируется выполнить в ближайшее время методами *ab initio*, включая моделирование полиморфных превращений в этой системе при высоких давлениях.

ГЛАВА 6 АНАЛИЗ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

6.1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Одним из наиболее непростых вопросов для экспериментального изучения любого твердого раствора является вопрос о его реальной локальной структуре. Рентгеноструктурный анализ дает сведения только о так называемой «средней» структуре твердого раствора, следовательно, не несет сведений о локальных сдвигах атомов из своих регулярных позиций. Экспериментальные сведения о реальной локальной структуре могут быть получены только с помощью спектроскопических методов, если они доступны для рассматриваемой системы. Одним из них является метод EXAFS, основанный на измерении тонкой структуры края рентгеновского спектра поглощения, который требует применения синхротронного излучения. Важной особенностью метода является то, что в качестве мишени-поглотителя могут быть последовательно выбраны разные атомы в одном и том же кристалле. Так, в работе [Лебедев А.И. и др., 2000] при изучении локальной структуры твердых растворов на основе InTe в качестве мишеней выбирались последовательно позиции атомов Ga, Tl и Se. Тем не менее отметим, что, несмотря на бурное развитие этого метода в последние три десятилетия, проведение эксперимента с использованием синхротронного излучения является весьма дорогостоящим мероприятием. Большинство современных работ посвящено изучению локальной структуры технологически важных металлических сплавов [Hayes T.M. et al., 1980; Sidorenko A.F. et al., 1998; Voronina E.V. et al., 2006] и полупроводниковых халькогенидов со структурой типа ZnS [Balzarotti A. et al., 1983;

Pong W.-E. et al., 1990; Лебедев А.И. и др., 2000]. Между тем число экспериментальных работ по изучению локальной структуры твердых растворов минералов весьма ограничено. Например, локальная структура ионных твердых растворов со структурой NaCl: (K,Rb)Br и Rb(Br,I) изучалась лишь в 1985 г. [Boyce J.B., Mikkelsen J.C., 1985]. В связи с этим теоретический анализ локальной структуры твердых растворов минералов интересен как сам по себе, так и как инструмент для возможной последующей расшифровки EXAFS спектров и данных других спектроскопических методов.

Напомним, что теоретические анализы локальной структуры твердых растворов могут основываться на феноменологических моделях, атомистических расчетах, либо расчетах ab initio. При атомистическом моделировании неупорядоченного твердого раствора в результате оптимизации достигается конфигурация с минимумом структурной энергии. Так как сверхъячейка в рамках описанного в главе 2 подхода описывается симметрией P1, то расположение атомов не закреплено элементами симметрии и при оптимизации они смещаются со своих первоначальных позиций. Равновесные положения и смещения атомов характеризуют релаксацию структуры твердого раствора. Это дает возможность оценить реальные межатомные расстояния в твердом растворе и сдвиги атомов относительно их положений в структуре чистых кристаллов. Для анализа локальных структур ряда твердых растворов были использованы специально разработанные программы GISTOGRAMMA, RELAX и VOLUME, описанные в главе 2 и приложении 2 настоящей работы.

6.2. ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Mg_{0.5}Ca_{0.5}O$ И $Ca_{0.5}Sr_{0.5}O$

Как отмечено выше, для твердых растворов со структурой галита феноменологическая теория была разработана наиболее полно в XX в. Методом атомистических потенциалов локальная структура твердых растворов оксидов со структурой NaCl изучалась авторами для эквимолярных составов систем CaO-MgO и CaO-SrO с помощью моделей парных потенциалов, описанных в § 3.4.4. На рис. 6.1 (цветная вклейка) представлена частотная гистограмма межатомных расстояний катион-анион, катион-катион, анион-анион в сверхъячейке 4×4×4 для эквимолярного состава $Mg_{0.5}Ca_{0.5}O$ системы периклаз–известь. Для построения гистограммы в диапазоне от 1.8 до 3.8 Å использовался интервал разбиения 0.05 Å. Построенная гистограмма частот расстояний позволяет выявить наиболее вероятные межатомные расстояния

в твердом растворе, которые сравниваются с теми же расстояниями в чистых компонентах, показанными на том же рисунке вертикальными линиями. Как видно из рисунка, межатомные расстояния Mg-O в твердом растворе в целом увеличиваются относительно расстояний в структуре чистого периклаза, а расстояния Са-О соответственно уменьшаются относительно расстояний в структуре извести. По данным геометрического метода ДЛС [Dollase W.A., 1980], с наибольшей вероятностью должны были встречаться изменения расстояний $\pm \Delta R/2$ и $\Delta R/\sqrt{2}$. Однако расстояния Mg-O увеличиваются в среднем примерно на $1/3\Delta R$, а расстояния Ca-O уменьшаются на $1/5\Delta R$. Это означает, что по данным атомистического моделирования возвращение к исходной структуре чистых компонент (релаксация структуры твердого раствора) больше, чем это предписывается геометрическим методом ДЛС [Dollase W.A., 1980] и феноменологической теорией [Урусов В.С., 1992; Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В., 1997; Urusov V.S., 2001]. Дисперсия межатомных расстояний О-О намного выше дисперсии расстояний Mg-O и Ca-O. Это значит, что именно общие атомы (анионы О²⁻) сильнее смещаются из своих регулярных позиций, что находится в согласии с представлениями феноменологической теории. Отметим, что эта теория вообще не учитывает смещений катионов Mg²⁺ и Ca²⁺, допуская, что сдвиги происходят только в анионной подрешетке. Однако, как видно из рис. 6.1, катионы также сдвигаются из своих идеальных положений, хотя и менее значительно, чем анионы.

Аналогичная картина наблюдается и для максимально неупорядоченного твердого раствора $Ca_{0.5}Sr_{0.5}O$. На рис. 6.2 показаны гистограммы частот распределения расстояний М-О и М'-О, а также расстояний в линейных цепочках О-М(М')-О между атомами кислорода и в линейных цепочках М(М')-О- М(М') между атомами металлов. Расчет также проводился в сверхъячейке 4×4×4 структурного типа галита (рис. 2.7, *а* цветная вклейка) по программе GISTOGRAMMA.

Видно, что расстояния М-О отчетливо распадаются на три пика, соответствующие половине расстояний в линейных цепочках Ca-O-Ca с максимумом при 2.425 Å, половине расстояний в цепочках Sr-O-Sr с максимумом при 2.540 Å и половине расстояний в смешанных конфигурациях Sr-O-Ca с раздвоенным максимумом вокруг 2.48 Å. Последнее значение близко отвечает среднему межатомному расстоянию в твердом растворе Ca_{0.5}Sr_{0.5}O, равному 2.481 Å. Расстояние Ca-O в тройках атомов Ca-O-Ca на 0.02 Å больше соответствующего расстояния в чистом CaO (2.405 Å), а расстояние Sr-O в тройках атомов Sr-O-Sr, наоборот, на почти такую же величину меньше того же расстояния в чистом SrO (2.557 Å). Эти расхождения проще всего объяснить наложением соседних пиков на частотной диаграмме (кривая 1 на рис.



Рис. 6.2. Частоты распределения в сверхъячейке расстояний М-О (1), М(М')-М(М') (2), О-О (3) в линейных цепочках для среднего состава системы CaO-SrO.

6.2), однако они, вероятно, отражают также общую релаксацию катионной подрешетки, приводящую к сближению друг с другом различных расстояний, делая эту смешанную подрешетку более равномерно заселенной.

Обратим внимание на раздвоенный средний пик на этой диаграмме. Максимум, отвечающий меньшему расстоянию 2.475 Å, принадлежит расстояниям Ca-O в смешанных тройках атомов, а максимум при 2.495 Å относится к расстояниям Sr-O в таких линейных цепочках. Первое расстояние на 0.07 Å больше расстояния в структуре извести, тогда как второе – на 0.06 Å меньше расстояния в структуре беспримесного SrO. Феноменологическая модель [*Урусов В.С.*, 1992; *Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В.*, 1997; *Urusov V.S.*, 2001] и метод ДЛС [*Dollase W.A.*, 1980] предсказывают для структуры типа NaCl степень релаксации $\lambda = 0.5$, что для рассматриваемой системы соответствует величине изменений межатомных расстояний ±0.076 Å. Это несколько превышает рассчитанные нами изменения, что указывает на большую степень релаксации структуры твердого раствора $\lambda = 0.57$, чем предполагалось в более простых моделях. Полученные результаты могут быть сопоставлены с данными метода EXAFS для щелочно-галоидных твердых растворов со структурой типа NaCl [*Boyce J.B., Mikkelsen J.C.*, 1985)], которые также дают несколько меньшие изменения длин связей в смешанных конфигурациях, чем предсказанные простыми моделями. Для этих ионных твердых растворов измеренные изменения расстояний до ближайших соседей отвечают значению $\lambda = 0.55$ для (K,Rb)Br и $\lambda = 0.65$ для Rb(Br,I).

Кривые 2 и 3 на рис. 6.2 отражают распределения расстояний металлметалл и кислород-кислород в линейных цепочках М-О-М' и О-М(М')-О. Видно, что в гистограмме расстояний в катионной подрешетке выделяются три пика, причем максимум наиболее высокого (среднего по положению) пика близок к 4.97 Å, т.е. к среднему параметру кубической ячейки. Этот максимум относится к расстояниям М-М' в смешанных цепочках Ca-O-Sr (и Sr-O-Ca). Два боковых пика меньшей высоты отстоят от среднего на 0.02–0.03 Å вправо и влево, и их можно отнести к расстояниям Ca-O-Ca и Sr-O-Sr соответственно. В целом распределение расстояний в металлической подрешетке характеризуется относительно небольшой дисперсией (0.04 Å на полувысоте).

В отличие от катионной подрешетки распределение расстояний О-М-О в кислородной подрешетке (кривая 3 на рис. 6.2) обнаруживает по крайней мере втрое большую дисперсию и имеет достаточно сложную структуру. Это распределение является суперпозицией по меньшей мере десяти пиков, отнесение которых с большой долей вероятности может быть сделано путем сравнения с геометрической моделью смещений общего атома из его стандартного положения в твердых растворах структурного типа NaCl [Урусов В.С., 1992; Урусов В.С., Таусон В.Л. Акимов В.В., 1997; Urusov V.S., 2001]. В этой модели смещения атомов кислорода из его правильных позиций в центре октаэдров составляют 0 (0.125), $\pm \Delta R/2$ (0.375), $\pm \sqrt{2}(\Delta R/2)$ (0.375) и $\pm \sqrt{3}(\Delta R/2)$ (0.125) для различных конфигураций их смешанного катионного окружения. Здесь в скобках приведены вероятности соответствующих смещений для среднего состава неупорядоченной смеси. Как видно из рисунка, значительное число расстояний между атомами кислорода близко к среднему параметру кристаллической решетки твердого раствора. Такие расстояния появляются во всех тех случаях, когда атомы кислорода, общие для соседних катионных октаэдров, либо не сдвигаются из своих регулярных положений, либо сдвиги, которые им сообщаются от соседних катионов, имеют одинаковые знаки. Суммарная вероятность появления таких расстояний равна $2(0.125)^2 + 2(0.375)^2 = 0.312$. С другой стороны, наиболее короткие расстояния О-М-О возникают, если оба смещения величины $\sqrt{3}(\Delta R/2)$ направлены в противополож-

ные стороны и к промежуточному катиону М, а наиболее длинные – когда эти смещения направлены в стороны от катиона. Вероятности таких смещений в неупорядоченной смеси пропорциональны (0.125)² = 0.015, а общая ширина полосы распределения расстояний О-О должна быть близка к $4\sqrt[4]{3(\Delta R/2)}$. В случае системы CaO-SrO эта величина должна быть порядка 0.53 Å. Наблюдаемая в компьютерном эксперименте ширина распределения оказывается около 0.43 Å. Таким образом, из-за малой вероятности максимальных смещений полная ширина распределения расстояний О-О, вероятно, не проявляется на диаграмме вообще. Гораздо большую и одинаковую вероятность, равную 0.141 (0.375²) имеют следующие по величине сдвиги в противоположных направлениях: $4\sqrt{2\Delta R/2}$ (0.43 Å), $2\sqrt{2\Delta R/2} + 2\Delta R/2$ (0.37 Å) и $4\Delta R/2$ (0.30 Å). Именно они определяют ширину полосы распределения межатомных расстояний в кислородной подрешетке и основные три пары пиков на диаграмме. Другие пики, находящиеся внутри полосы, имеют меньшие вероятности, от 0.015 до 0.047, и отчетливо не проявляются. Можно видеть, что существует достаточно хорошее согласие обеих моделей, хотя компьютерное моделирование дает гораздо более детальную картину распределения атомных смещений.

6.3. ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДОГО РАСТВОРА ГАЛИТ–СИЛЬВИН

Моделирование структуры и свойств твердого раствора NaCl–KCl с помощью ионных потенциалов позволило перейти к анализу локальной структуры эквимолярного твердого раствора в сверхъячейке $4\times4\times4$, содержащей 128 ионов K и 128 ионов Na. В диапазоне от 2.5 до 4.8 Å все расстояния были разбиты на интервалы шириной 0.029 Å. На рис. 6.3 представлена частотная гистограмма межатомных расстояний катион-анион, катион-катион, анион-анион в сверхъячейке твердого раствора Na_{0.5}K_{0.5}Cl. Она выявляет наиболее вероятные межатомные расстояния в эквимолярном твердом растворе в сравнении с теми же расстояниями в чистых компонентах, которые показаны на рис. 6.3 вертикальными линиями.

Из рисунка видно, что межатомные расстояния Na-Cl увеличиваются относительно расстояний в галите примерно на $1/4 \Delta R$, а расстояния K-Cl – уменьшаются относительно расстояний в сильвине на ту же величину. Следовательно, релаксация структуры твердого раствора несколько больше, чем это предписывается феноменологической моделью, согласно которой с наибольшей вероятностью должны встречаться изменения расстояний $\pm \Delta R/2$. Рассчитанный из частотной



Рис. 6.3. Частотная диаграмма межатомных расстояний в твердом растворе состава Na_{0.5}K_{0.5}Cl. Вертикальными линиями показаны соответствующие расстояния между ионами для первой и второй координационных сфер в чистых компонентах.

диаграммы параметр релаксации $\lambda = 0.62$ находится в хорошем согласии с данными исследования локальной структуры твердых растворов (K,Rb)Br и Rb(Br,I) методом EXAFS: $\lambda = 0.55$ для (K,Rb)Br и λ = 0.65 для Rb(Br,I) [*Boyce J.B., Mikkelsen J.C.*, 1985]. Моделирование структуры твердого раствора типа NaCl методом ДЛС дает параметр релаксации $\lambda = 0.49$ для структур этого типа [*Dollase W.A.*, 1980], а моделирование смещений вокруг изолированной примеси K⁺ в NaCl методом Мотта–Литтлтона указывает на уменьшение расстояния K-Cl на 0.15–0.17 Å [*Hardy J.R.*, 1960], что соответствует $\lambda = 0.48-0.54$.

Отметим, что дисперсия межатомных расстояний Cl-Cl намного выше дисперсии расстояний Na-Cl и K-Cl. Это значит, что именно анионы Cl сильнее смещаются из своих регулярных позиций, что согласуется с представлениями феноменологической теории, которая не учитывает смещений катионов Na⁺ и K⁺, допуская, что искажения происходят только в анионной подрешетке. Из рис. 6.3 видно, что катионы также смещаются из своих идеальных положений, хотя и не так значительно, как анионы хлора.

6.4. АНАЛИЗ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЭКВИМОЛЯРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Al_{1.0},Cr_{1.0})O₃, (Fe_{1.0},Cr_{1.0})O₃, (Al_{1.0},Fe_{1.0})O₃

Анализ локальной структуры твердых растворов замещения на основе корунда проводился для максимально неупорядоченных конфигураций эквимолярных составов $(Al_{1.0}, Cr_{1.0})O_3$, $(Fe_{1.0}, Cr_{1.0})O_3$, $(Al_{1.0}, Fe_{1.0})O_3$. Расчет проводился в рамках сверхъячейки 4×4×1 структурного типа корунда (рис. 2.7, δ , цветная вклейка).

На рис. 6.4 (цветная вклейка) приведена гистограмма распределения длин связей типа M-O в твердом растворе ($Al_{1.0}, Cr_{1.0}$)O₃ (аналогичные распределения получены и для систем ($Al_{1.0}, Fe_{1.0}$)O₃ и ($Fe_{1.0}, Cr_{1.0}$)O₃). Как видно из рисунка, три более длинных расстояния металл-кислород (M-3O_{длин}) испытывают большие изменения по сравнению с тремя более короткими расстояниями в октаэдре (M-3O_{кор}). Этот факт говорит о том, что в твердом растворе октаэдры в основном искажаются за счет длинных связей M-O, а M-3O_{кор} группировка подвержена меньшим искажениям, следовательно, искажение структуры осуществляется преимущественно за счет атомов кислорода (см. врезку к рис. 6.4). Для всех систем происходят удлинение межатомных расстояний M-O для более мелкого катиона и укорочение межатомных расстояний для более крупного катиона в твердом растворе по сравнению с соответствующими величинами в чистых компонентах, что огражено в табл. 6.1.

Проведенный авторами расчет методом валентности связи MBC [Brown I. D., 1977; O'Keeffe M., 1990] по программе Bondval [Урусов В.С., Орлов И.П., 1999] для структуры корунда подтвердил сделанное в ходе анализа локальной структуры наблюдение о существенно больших искажениях именно длинных расстояний М-О_{длин}, имеющих меньшую валентность и, следовательно, меньшую энергию. Различие в межатомных расстояниях М-О в 7 % приводит к тому, что валентность короткой связи М-О_{кор} на 41 % больше, чем М-О_{длин}: $s(Al-O_{кор}) = 0.585$, $s(Al-O_{длин}) = 0.415$ (параметры метода MBC для связи Al-O: $R_1 = 1.65$ Å, b = 0.37Å). Таким образом, искажение длинных расстояний М-О требует существенно меньших энергетических затрат. Отметим, что перекрывание пиков межатомных расстояний металл-кислород для разных катионов усложняет интерпретацию наблюдаемой картины релаксации координационных полиэдров. В этом случае было логично перейти от рассмотрения конкретных межатомных расстояний в полиэдре к анализу изменений полиэдрических объемов.

На рис. 6.5–6.8 представлены частотные распределения объемов октаэдров МО₆ в эквимолярных бинарных системах корунд–эсколаит, корунд–гематит, гематит–эсколаит и в тройной эквимолярной системе

Таблица 6.1. Рассчитанные межатомные расстояния в эквимолярных твердых растворах (корунд–эсколаит, корунд–гематит, гематит–эсколаит) и в чистых компонентах, Å

Расстояние*	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})_2O_3$	$(Fe_{0.5}Al_{0.5})_2O_3$	$(Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2O_3$
$\begin{array}{c} \text{Al-O}_{\text{кор}}(\times 3)\\ \text{Al-O}_{\text{длив}}(\times 3) \end{array}$	1.850 1.976			1.865 2.007	1.853 2.002	
Сr-О _{кор} (×3) Сr-О _{длин} (×3)		1.936 2.053		1.913 2.032		1.942 2.059
			1.967 2.089		1.929 2.004	1.966 2.077
Al-Al <u>10</u> <u>1-3</u> <u>11-13</u> <u>4-9</u>	2.657 2.787 3.218 3.498			2.705 2.829 3.258 3.567	2.704 2.829 3.248 3.568	
Cr-Cr <u>10</u> <u>1-3</u> <u>11-13</u> <u>4-9</u>		2.770 2.912 3.355 3.648		2.747 2.867 3.300 3.583		2.780 2.929 3.375 3.675
Fe-Fe <u>10</u> <u>1-3</u> <u>11-13</u> <u>4-9</u>			2.830 2.967 3.400 3.708		2.754 2.881 3.310 3.904	2.800 2.948 3.389 3.683
O-O «1» «2» «3» «4»	2.534 2.625 2.725 2.855	2.624 2.728 2.843 2.995	2.661 2.768 2.889 3.053	среднее расстояние 2.781	среднее расстояние 2.790	2.643 2.749 2.866 3.024

* Пояснения приведены в тексте.

корунд-гематит-эсколаит рассчитанные по программам GISOGRAM-МА и VOLUME. Гистограммы представлены четко выраженными пиками объемов Al-, Fe и Cr-октаэдров. Наблюдаемая в ряде случаев на рисунках некоторая «раздвоенность» пиков связана исключительно с выбором интервала разбиения гистограмм и, по-видимому, не несет физической нагрузки. Средние положения пиков, объемы октаэдров в беспримесных оксидах, значения объемных податливостей и объемных релаксаций, оцененных по формулам (2.9)–(2.10), приведены в табл. 6.2. Как видно из рисунков и таблицы, объемные податливости C_s^V октаэдрических позиций принимают промежуточные значения между моделями чередования связей и виртуального кристалла. Степени объемной податливости и релаксации октаэдров во всех случаях близки к 50 %. Отметим, что расчет податливостей катионных



Рис. 6.5. Частотное распределение объемов октаэдров MO_6 в твердом растворе $(Al_{0.5}Cr_{0.5})_2O_3$. Здесь и далее сплошными вертикальными линиями показаны соответствующие объемы в чистых оксидах, аддитивный объем октаэдра отмечен вертикальной штрихпунктирной линией.



Рис. 6.6. Частотное распределение объемов октаэдров MO_6 в твердом растворе $(Al_{0.5}Fe_{0.5})_2O_3$.



Рис. 6.7. Частотное распределение объемов октаэдров MO_6 в твердом растворе $(Cr_0 {}_5Fe_0 {}_5)_2O_3$.



Рис. 6.8. Частотное распределение объемов октаэдров MO_6 в твердом растворе $(Al_{0.67}Fe_{0.67}Cr_{0.67})O_3$.

позиций по межатомным расстояниям приводит к близким значениям. Так, для эквимолярной системы $(Al_{1,0}Cr_{1,0})_2O_3 C_s = 54 \% (CrO_6)$ и 56 % (AlO₆). Таким образом, релаксация λ позиции Cr, рассчитанная по формуле (1.64), равна 46 %. Эта величина может быть поставлена в соответствие со значениями λ для октаэдров CrO₆ в гранатах, полученных из анализа электронно-абсорбционных спектров в работах

Таблица 6.2. Объемы MO_6 -октаэдров, объемные податливости C_S^{ν} и объемные релаксации λ^{ν} в твердых растворах

Полиэдр	$(Al_{1.0}Cr_{1.0})_2O_3$	$(Al_{1.0}Fe_{1.0})_2O_3$	$(Fe_{1.0}Cr_{1.0})_2O_3$	$(Al\theta_{0.67}Fe_{0.67}Cr_{0.67}O_{3})O_{3}$			
Объемы полиздров, Å ³							
AlO ₆ (корунд 9.08)	9.41	9.51		9.57			
СгО ₆ (эсколаит 10.27)	9.94		10.37	10.12			
FeO ₆ (гематит 10.77)		10.35	10.67	10.44			
Объемные податливости C_{S}^{V} полиэдров, %							
AlO ₆	55	51		51			
CrO ₆	55		40	65			
FeO ₆		50	40	45			
Объемные релаксации позиций λ^{ν} , %							
A10 ₆	45	49		49			
CrO ₆	45		60	35			
FeO ₆		50	60	55			

[*Taran M.N. et al.*, 2004; *Langer K. et al.*, 2004]. Для изоморфного ряда гроссуляр–уваровит Ca₃(Al_{1-x}Cr_x)₂Si₃O₁₂ значение λ (CrO₆) = 82 %, а для ряда Mg₃(Al_{1-x}Cr_x)₂Si₃O₁₂ пироп–кноррингит λ = 77 %. Полученное существенно меньшее значение λ для системы корунд–эсколаит логично объясняется отсутствием общих структурных единиц в изучаемой изоморфной системе, которые в гранатах позволяют октаэдрам CrO₆ в большей степени сохранять свою индивидуальность.

На рис. 6.9 (цветная вклейка) приведена гистограмма расстояний металл-металл на примере системы корунд-гематит (аналогичные распределения получены и для двух других бинарных систем). На врезке к этому рисунку дана полиэдрическая модель окружения центрального октаэдра MO_6 , выделенного черным цветом, тринадцатью ближайшими соседними октаэдрами. Все 14 октаэдров пронумерованы цифрами от 0 (центральный катион) до 13. Распределения М-М расстояний во всех трех бинарных системах представляют собой четыре существенно размытых пика. Пик от контактов <u>10</u> (от центрального атома 0 до атома 10; 1/13 общей площади пиков) отражает са-

мые короткие расстояния М-М в структуре. Далее идут контакты <u>1-3</u> (3/13 общей площади), затем <u>11-13</u> (также 3/13). Самыми дальними являются контакты <u>4-9</u> (6/13 общей площади). Во всех случаях происходят удлинение межатомных расстояний М-М вокруг более мелкого катиона и укорочение межатомных расстояний вокруг более крупного катиона в твердом растворе по сравнению с соответствующими величинами в чистых компонентах (см. табл. 6.1). Отметим также, что в системе корунд-гематит разброс расстояний максимальный, что приводит к перекрыванию пиков <u>10</u> и <u>1-3</u>, которое не наблюдается столь отчетливо для двух других систем.

Частотные диаграммы межатомных расстояний кислород-кислород представляют собой наложение восьми пиков (по четыре различных расстояния кислород-кислород в октаэдре для каждого компонента твердого раствора, обозначенных на рис. 6.10 и в табл. 6.1 цифрами 1, 2, 3 и 4). Оно может быть уверенно разделено на отдельные пики только в случае состава (Fe_{0.5}Cr_{0.5})₂O₃ (рис. 6.10). Для составов (Fe_{0.5}Al_{0.5})₂O₃ и (Al_{0.5}Cr_{0.5})₂O₃ происходит перекрывание пиков, и частотная диаграмма вырождается в сплошной трудноразрешимый спектр с разбросом анион-анионных расстояний приблизительно от 2.4 до 3.0 Å.



Рис. 6.10. Диаграмма распределения контактов О-О в эквимолярном твердом растворе ($Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2O_3$. Средние положения пиков в твердом растворе – вертикальные штрихпунктирные линии; соответствующие расстояния в исходных оксидах – сплошные линии.

Расчет по программе RELAX эквимолярного состава $(Al_{0.5}Cr_{0.5})_2O_3$ показал, что ионы Cr крайне незначительно более сдвигаемы, чем ионы Al., вне зависимости от выбора размера расчетной сферы (см. рис. 2.18 на цветной вклейке). Для расчетной сферы радиуса 7.7Å ω (Cr) = 0.00196(63) Å², а ω (Al) = 0.00191(74) Å². Вдвое большими значениями сдвигаемостей характеризуется кислородная подрешетка: ω (O) = 0.00380(60) Å², что подтверждает сделанный ранее вывод о большем вкладе анионов в искажение кристаллической структуры изучаемого твердого раствора.

6.5 АНАЛИЗ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЭКВИМОЛЯРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ХРИЗОБЕРИЛЛА

Для твердых растворов на основе хризоберилла анализ локальной структуры проводился в рамках сверхьячейки 4×2×2 структурного типа оливина для эквимолярного состава бинарной системы BeAl₂O₄-Be-Cr.O. с учетом частичного распределения ионов Al и Cr по позициям М1 и M2, описанного в предыдущей главе. Проведенный с помощью программы RELAX предварительный анализ некоторых случайных конфигураций эквимолярного состава показал, что две различные катионные позиции исключительно чувствительны к своему атомному наполнению: так, податливость позиции М2 составляет 65-85 % в случае вхождения катионов Al и лишь 5-25 % в случае вхождения ионов Cr. Это подтверждает сделанный в предыдущей главе вывод, что крупная позиция M2 значительно более «комфортная» для ионов Cr, чем для Al. Зеркально противоположная картина наблюдается для позиции М1: ее податливость составляет от 18 до 27 % в случае вхождения катионов Al и 62-75 % для ионов Cr. Таким образом, неоднократно наблюдаемое экспериментально (см., например, [Rager H. et al., 1998; Weber S.-U. et al., 2007]) предпочтение вхождения атомов Al в позицию M1, а более крупных атомов Cr (Fe) в позицию M2, как показано в результате расчета, сопровождается структурными деформациями значительно меньшими, чем в противоположном варианте. Это является еще одним подтверждением необходимости учитывать при моделировании различные позиционные предпочтения в этом структурном типе.

На рис. 6.11 приведены частотные распределения длин связей типа M-O в эквимолярных твердых растворах $Be(Al_{0.67}Cr_{0.33})^{M1}(Al_{0.33}Cr_{0.67})^{M2}O_4$ и $Be(Al_{0.67}Fe_{0.33})^{M1}(Al_{0.33}Fe_{0.67})^{M2}O_4$. На врезке к этому рисунку представлены различия межатомных расстояний для октаэдров $Al^{M1}O_6$ (слева) и $Al^{M2}O_6$ (справа). Позиция M1 представлена тремя парами рассто-



Рис. 6.11. Частотное распределение длин связей типа М-О в эквимолярных твердых растворах: *а*) $Be(Al_{0.67}Cr_{0.33})^{M1}(Al_{0.33}Cr_{0.67})^{M2}O_4, 6) Be(Al_{0.67}Fe_{0.33})^{M1}(Al_{0.33}Fe_{0.67})^{M2}O_4$. Штрихпунктирными вертикальными линиями показаны соответствующие расстояния в чистых оксидах для позиции M1, сплошными – для позиции M2.

яний: 2×1.86Å (Al-O1), 2×1.89Å (Al-O2) и 2×1.91Å (Al-O3). Позиция M2 имеет четыре из шести различных расстояний: 1×1.86Å (Al-O2), 2×1.89Å (Al-O3), 1×1.95Å (Al-O1) и 2×2.03Å (Al-O3). В эквимолярном твердом растворе для расстояний Al-O и Cr-O (Fe-O) наблюдаются хорошо выраженный пик и диффузная область. Пик интерпретируется как суперпозиция трех пар расстояний в M1-октаэдре (2×1.86Å (M-O1), 2×1.89Å (M-O2) и 2×1.91Å (M-O3)) и трех более коротких расстояний в M2-октаэдре (1×1.86 и 2×1.89Å для M-O). За диффузную область ответственны три более длинных расстояния в M2-октаэдре (1×1.95 и 2×2.03Å для Al-O). Отметим, что расстояния Al-O в твердом растворе в целом увеличиваются по сравнению с чистым хризобериллом, при этом M2-позиция испытывает большие искажения. Расстояния Cr-O (Fe-O) в твердом растворе уменьшаются по сравнению с расстояния ми в Cr-аналоге хризоберилла (и соответственно в Fe-аналоге), при этом M2-октаэдр также является более искажаемым.

Степени релаксации атомов Cr и Al в M2-позиции несколько меньше (43 % и 41 %, соответственно), чем в M1-позиции (55 и 58 % соответственно), при этом параметр релаксации не зависит от состава твердого раствора (рис. 6.12). Отметим, что крайние точки получены для прибли-



Рис. 6.12. Изменение средних октаэдрических межатомных расстояний в зависимости от состава твердого раствора в моделях виртуального кристалла (штрихи), чередования связей (горизонтальные штрихпунктирные линии) и по результатам атомистического моделирования (сплошные линии).

жения изолированного дефекта в пределе бесконечного разбавления, а промежуточные – расчет для сверхъячейки заданного состава.

К сожалению, как видно на рис. 6.11, даже при анализе первой координационной сферы гистограмма межатомных расстояний является трудно разрешаемой на отдельные пики. Более наглядной, чем частотное распределение связей типа М-О, в данном случае является гистограмма объемов МО,-октаэдров в сверхъячейке. Гистограмма представлена четырьмя отлично разрешаемыми пиками, однозначно интерпретируемыми как объемы Al- и Cr-октаэдров (рис. 6.13, a) и Al- и Fe-октаэдров в двух различных катионных позициях (рис. 6.13, б). Средние значения этих пиков в сравнении с объемами позиций в чистых компонентах твердого раствора представлены в табл. 6.3. Анализ податливостей объемов С, и объемных релаксаций октаздрических позиций, оцененных по формулам (2.9)-(2.10), показал, что объемные податливости значительно выше для «комфортных октаэдров» (М1 для Al³⁺, М2 для Cr³⁺, Fe³⁺), чем для «неудобных» (М2 для Al³⁺, М1 для Cr³⁺, Fe³⁺). Как видно из табл. 6.3, объемы CrO₆-октаэдров (и в меньшей степени объемы FeO₆октаэдров) в более крупной М2-позиции оказываются более лабильными, что позволяет им так подстраиваться к структуре твердого раствора, что объем полиэдра не нарушает правил аддитивности в твердом растворе; это достигается за счет дисторсии валентных углов в менее симметричных позициях М2. Замечено, что при этом средние межатомные расстояния обнаруживают большую степень релаксации.

На рис. 6.14 приведена гистограмма контактов М-М в изучаемой системе (различия во второй координационной сфере для М1- и М2- позиций приведены на рис. 5.19 (цветная вклейка). Катион в позиции

Полиэдр	M1 в BeM ₂ O ₄ V, Å ³	М1 твердый p-p, V, $Å^3$ (C_S^V , λ^V)	M2 в ВеМ ₂ О ₄ V, Å ³	M2 твердый p-p, V, Å ³ (C_S^V, λ^v)
AlO ₆	8.9	9.1 (60 %, 40 %)	9.7	10.0 (38 %, 62 %)
CrO ₆	9.8	9.6 (33 %,67 %)	10.8	10.5 (92 %, 8 %)
AlO ₆	8.9	9.1 (54 %, 46 %)	9.7	10.1 (38 %, 62 %)
FeO ₆	10.3	10.0 (32 %, 68 %)	11.3	10.9 (73 %, 27 %)

Таблица 6.3. Объемы MO_6 -октаэдров, объемные податливости C_S^V и объемные релаксации λ^V в эквимолярном твердом растворе $Be(Al_{0.67}Cr_{0.33})^{M1}(Al_{0.33}Cr_{0.67})^{M2}O_4$



Рис. 6.13. Частотное распределение объемов октаэдров MO_6 в твердых растворах: *а*) $BeAl_2O_4$ – $BeCr_2O_4$; *б*) $BeAl_2O_4$ – $BeFe_2O_4$. Сплошными вертикальными линиями показаны соответствующие объемы в чистых оксидах и аддитивный объем для позиции M1, штрихпунктирными – для позиции M2 (расчет по программам GISTOGRAMMA и VOLUME).



Рис. 6.14. Гистограмма распределения длин М-М контактов: *a*) в твердом растворе $Be(Al_{1,0}, Cr_{1,0})O_4$; *б*) в твердом растворе $Be(Al_{1,0}, Fe_{1,0})O_4$. Вертикальными линиями показаны соответствующие расстояния в чистых оксидах (штрих-пунктирными – в $BeAl_2O_4$, сплошными – для *a*) в $BeCr_2O_4$, для *б*) в $BeFe_2O_4$.

М1 имеет восемь вторых соседей: 2×2.74 Å (MI-M1, приведены расстояния для чистого хризоберилла), 2×2.91 Å (MI-M2), 2×3.35 Å (MI-M2). Для позиции M2 второе окружение иное: 2×2.91 Å (M2-M1), 2×3.35 Å (M2-M1), 2×3.38 Å (M2-M1), 1×3.55 Å (M2-M2). Распределение расстояний M-M контактов представляет собой четыре размытых, но не пересекающихся между собой пика. Каждый пик представляет собой суперпозицию трех составляющих (от контактов Al-Al., Al-Cr и Cr-Cr на рис. 6.14, *a* и от контактов Al-Al., Al-Fe и Fe-Fe на рис. 6.14, *б*). Видно, что во всех случаях происходят удлинение межатомных расстояний M-M вокруг более мелкого катиона Al³⁺ и укорочение межатомных расстояний вокруг более крупных катионов Cr³⁺, Fe³⁺ в твердом растворе по сравнению с соответствующими величинами в чистых компонентах (рис. 6.14, *a*, *б*).

Вклад от самых коротких контактов M1-M1 (1/9 общей площади пиков) представлен пиком с максимумом на расстоянии ≈ 2.8 Å. Следующий пик (2/9 общей площади, максимум на расстоянии ≈ 3.0 Å) создается короткими расстояниями M1-M2. Самый мощный, трудно разрешаемый многоцентровой пик (≈ 3.3 –3.5Å, 4/9 общей площади) образован длинными контактами M1-M2. Самые дальние контакты M2-M2 представлены пиком с максимумом ≈ 3.6 Å (2/9 общей площади спектра).

Разнообразие межатомных расстояний кислород-кислород приводит к тому, что в твердом растворе проявляется практически неразрешимый многоцентровой спектр с двумя областями: ближняя область 2.5–2.7 Å ответственна за расстояния О-О в ВеО₄-тетраэдре, а дальняя область 2.7–3.1 Å отвечает за расстояния кислород-кислород в октаэдрах (рис. 6.15).

Оценка сдвигаемостей ионов в сверхъячейке, проведенная по программе Relax, представлена в табл. 6.4, из которой видно, что более крупная позиция M2 позволяет катионам Al³⁺ и Cr³⁺ больше сдвигаться из своих регулярных позиций: значения ω для нее систематически выше, чем для М1. Ионы Cr³⁺ несколько более сдвигаемы, чем ионы Al³⁺, что согласуется с результатами расчета системы корунд-эсколаит (см. предыдущий параграф). Однако сдвигаемость кислородной подрешетки, равная 0.009 Å², сопоставима с соответствующими значениями ω для катионов, тогда как для корундовых твердых растворов она примерно в два раза выше. Этот факт может быть объяснен наличием в кристаллической структуре хризобериллов более жестких фрагментов – ВеО,-тетраздров, которые существенно ограничивают возможности атомов кислорода к смещению из своих идеальных позиций, вынуждая катионную Al-Cr подрешетку принимать большее участие в нахождении оптимального взаимного расположения атомов в твердом растворе заданного состава.



Рис. 6.15. Гистограмма распределения длин О-О контактов в твердом растворе: *a*) Be(Al_{1.0},Cr_{1.0})O₄; δ) Be(Al_{1.0},Fe_{1.0})O₄.



Таблица 6.4. Сдвигаемости ионов ω в эквимолярном твердом растворе $Be(Al_{0.67} Cr_{0.33})^{M1}(Al_{0.33} Cr_{0.67})^{M2}O_4$

Harr		Ų
ИОН	М1-позиция	М2-позиция
Al	0.0083(20)	0.0094(19)
Cr	0.0093(18)	0.0119(21)
0	0.009	90(24)

В табл. 6.5 собраны данные о степени релаксации CrO_6 -октаэдров. Как видно из этой таблицы, средняя степень релаксации CrO_6 -октаэдра в хризоберилле $\lambda = 49$ %. Эта величина меньше, чем для гранатов (λ = 77–82 % [*Taran M.N. et al.*, 2004; *Langer K. et al.*, 2004]), но больше, чем в системе корунд–эсколаит ($\lambda = 46$ %) (см. предыдущий параграф). Данный факт является неплохой иллюстрацией известного правила содействия (ассистирования) изоморфизма [*Урусов В.С.*, 1977]: общая структурная единица изоморфной смеси не является нейтральной, увеличение ее относительного размера расширяет область смесимости. Применительно к локальной структуре твердого раствора это будет выражаться в большей степени релаксации MO_6 -октаэдров в сложных по составу системах и большем сближении их с размерами тех же структурных единиц в чистых компонентах, так как общая структурная единица играет роль «буфера». Как видно из табл. 6.5, объемные релаксации CrO₆-октаэдра в хризоберилле оказываются несколько ниже, чем значения степени релаксации, оцененные по расстояниям.

6.6. АНАЛИЗ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА РУТИЛ–КАССИТЕРИТ

Для моделирования локальной структуры в твердом растворе рутилкасситерит была выбрана сверхъячейка $4 \times 4 \times 4$ симметрией *P*1 с учетверенными параметрами структуры типа рутила, содержащая 128 катионов и 256 анионов (рис. 2.7, *в*, цветная вклейка). Анализ локальной структуры твердого раствора проводился для максимально неупорядоченной конфигурации эквимолярного состава ($Ti_{0.5}$, $Sn_{0.5}$)O₂, оптимизированной в § 3.4 в рамках ионно-ковалентной модели. Межатомные расстояния Ti-O и Sn-O вычислялись в интервале от 1.7 до 2.3 Å, расстояния O-O – в интервале от 2.2 до 3.25 Å, расстояния Ti-Ti, Sn-Sn и Ti-Sn – в интервале от 2.7 до 4.0 Å. Гистограммы частотного распределения межатомных расстояний строились с шириной интервала разбиения, равного 0.01 Å.

Система	$\lambda_{\rm Cr}$	Метод
Са ₃ (Al _{1-x} Cr _x) ₂ Si ₃ O ₁₂ гроссуляр–уваровит (расчет по расстояниям)	0.82	Анализ электронно- абсорбционных спектров [Langer K. et al., 1994]
$Mg_{3}(Al_{1,x}Cr_{x})_{2}Si_{3}O_{12}$ пироп–кноррингит (расчет по расстояниям)	0.77	Анализ электронно- абсорбционных спектров [<i>Taran</i> <i>M.N. et al.</i> , 2004]
Ве(Al _{0.67} Cr _{0.33}) ^{M1} (Al _{0.33} Cr _{0.67}) ^{M2} O ₄ хризоберилл–Cr-аналог хризоберилла M1-позиция (расчет по расстояниям)	0.55	Атомистическое моделирование
Ве(Al _{0.67} Cr _{0.33}) ^{M1} (Al _{0.33} Cr _{0.67}) ^{M2} O ₄ хризоберилл—Cr-аналог хризоберилла M2-позиция (расчет по расстояниям)	0.43	-//-
Ве(Al _{0.67} Cr _{0.33}) ^{M1} (Al _{0.33} Cr _{0.67}) ^{M2} O ₄ в среднем (расчет по расстояниям):	0.49	-//-
Ве(Al _{0.67} Cr _{0.33}) ^{M1} (Al _{0.33} Cr _{0.67}) ^{M2} O ₄ хризоберилл-Сг-аналог хризоберилла M1-позиция (расчет по объемам)	0.67	-//-
Ве(Al _{0.67} Cr _{0.33}) ^{M1} (Al _{0.33} Cr _{0.67}) ^{M2} O ₄ хризоберилл–Ст-аналог хризоберилла M2- позиция (расчет по объемам)	0.08	-//-
Ве(Al _{0.67} Cr _{0.33}) ^{M1} (Al _{0.33} Cr _{0.67}) ^{M2} O ₄ в среднем (расчет по объемам):	0.38	-//-
Корунд–эсколаит	0.46	-//-

Таблица 6.5. Степень релаксации CrO₆-октаэдра в зависимости от увеличения общей структурной единицы твердого раствора

На рис. 6.16 (цветная вклейка) приведены частотные диаграммы распределения межатомных расстояний соответственно для Ti-O и Sn-O (рис. 6.16, *a*), O-O (рис. 6.16, *б*), Ti-Ti, Sn-Sn и Ti-Sn (рис. 6.16, *в*) в твердом растворе. Межатомные расстояния в твердом растворе показаны частотными распределениями, а соответствующие расстояния в TiO₂ и SnO₂ – вертикальными линиями. Видно, что в твердом растворе происходит существенное изменение всех межатомных расстояний. Наибольшему изменению подвержена анионная подрешетка. Отмечается больший разброс расстояний Ti-O и Ti-Ti по сравнению с расстояниями Sn-O и Sn-Sn.

С помощью программы RELAX были рассчитаны сдвигаемости ω катионов Ti и Sn и анионов O. Результаты представлены на диаграмме частотного распределения ионов относительно их сдвигаемости (рис. 6.17), при этом интервалы разбиения значений ω равны 0.0005 Å². Из



Рис. 6.17. Частотная диаграмма сдвигаемостей ω ионов Ti, Sn и O в сверхъячейке.

рисунка видно, что сдвигаемость анионов выше сдвигаемости катионов. Средняя величина сдвигаемости для катионов равна 0.0022(7) Å², а для анионов 0.0032(7) Å², причем сдвигаемость атомов Sn в среднем выше, чем Ti (0.0025Å² и 0.0019Å² соответственно).

Отметим, что проведенный анализ смещений катионов вдоль оси z и перпендикулярно оси z в сверхъячейке твердого раствора показал, что среднее смещение вдоль оси z составляет 0.0034 Å, а в перпендикулярном направлении – 0.0028 Å. Это демонстрирует тенденцию структуры твердого раствора к сохранению тетрагональной симметрии обоих чистых компонентов.

6.7. ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДОГО РАСТВОРА БРОМЕЛЛИТ-ЦИНКИТ

Цинкит – сравнительно редкий минерал, простой оксид цинка. ZnO – полупроводник с шириной запрещенной зоны, равной 3.4 эВ. Интерес к системе бромеллит–цинкит обеспечивается тем, что твердые растворы $\operatorname{Be}_{x}\operatorname{Zn}_{1-x}O$ могут быть применены для создания мощных и высокочастотных оптикоэлектронных приборов, таких как лазеры и лазерные диоды [*Ryu Y.R. et al.*, 2007]. Для изучения этой системы методом атомистического моделирования в работе [*Колупаева С.В.* и др., 2011] набор межатомных потенциалов для моделирования оксидов и силикатов, а также соединений, содержащих BeO_4 -группировки (приложение 2), был дополнен согласованным потенциалом межатомного взаимодействия Zn-O, который позволил хорошо воспроизвести кристаллическую структуру изоструктурного бромеллиту цинкита ZnO. Рассчитанные параметры элементарной ячейки отличаются от соответствующих экспериментальных значений [*Ozgur U. et al.*, 2005] не более чем на 0.4 %, а объем – на 0.23 %. Физические свойства соединения воспроизвелись удовлетворительно. Это связано с тем, что потенциалы для цинкита были согласованы с аналогичными потенциалами для бромеллита. В частности, для последующего расчета локальной структуры в системе BeO–ZnO было необходимо фиксировать заряд на атоме Zn равным заряду Be (Z(Be) = Z(Zn) = 1.26e), несмотря на различие электронных конфигураций этих элементов. Полученные данные приведены в табл. 6.6.

Таблица 6.6. Результаты моделирования кристаллической структуры и свойств цинкита ZnO в сравнении с экспериментальными данными [Ozgur U. et al., 2005]

	Эксперимент	Расчет	Разница, %				
Кристаллическая структура							
Объем, Å ³	47.58	47.69	0.23				
<i>a</i> , Å	3,25	3.26	0.33				
<i>c,</i> Å	5.2	5.18	-0.44				
Be <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.33, 0.67, 0	0.33, 0.67, 0	0, 0, 0				
O x, y, z	0.33, 0.67, 0.38	0.33, 0.67, 0.38	0, 0, 0.6				
	Упругие свойства, ГПа (усреднение Хилла)						
C_{11}	203.2	214.76	-5.69				
C ₃₃	206.9	196.6	4.98				
C ₄₄	42.6	53.3	-25.12				
C ₆₆	42.7	53.3	-24.82				
C ₁₂	116.6	105.34	9.66				
C ₁₃	104.8	92.71	11.54				
K	133.88	145.59	-8.75				
G	54.58	43.53	20.25				
Скорость прохождения акустических колебаний, км/с							
S-продол	<i>S</i> -продольные, <i>P</i> -поперечные 9.81272, 19.09399						

Полученные значения энтропии для цинкита также хуже воспроизводят экспериментальные данные, чем рассчитанные значения для бромеллита. Таким образом, такой расширенный набор межатомных потенциалов мог быть корректно использован лишь для геометрического анализа локальной структуры твердых растворов замещения в системе бромеллит BeO-цинкит ZnO. Для расчетов использовалась модель «вложенных сфер» (метод Мотта-Литтлтона). С ее помощью была воспроизведена геометрия локального окружения в области дефекта и рассчитана энергия замещения (рис. 6.18, цветная вклейка). Для расчетов промежуточных составов твердых растворов использовался метод сверхъячеек. Расчеты велись в сверхъячейке 4×4×4 структурного типа вюртцита в пространственной группе P1 со снятой нетрансляционной симметрией. Генерация атомных конфигураций проводилась на основании методики, изложенной в главе 2. Расчеты велись с помощью программы GULP версии 3.1 как на персональном компьютере, так и на суперкомпьютерном комплексе СКИФ-МГУ «Чебышев». Обнаружено, что при концентрации примесного компонента более 5 % поиск энергетического минимума сильно затруднялся. Отметим, что недавно проведенные квантово-химические расчеты областей стабильности в этой системе [Gan C.K. et al., 2010] также обнаружили нарушение симметрии в области промежуточных составов. В этой связи, рассчитывались лишь следующие составы твердых растворов: Ве_{0.96}Zn_{0.04}O, Ве_{0.04}Zn_{0.96}O. Для этих составов были построены гистограммы межатомных расстояний Ме-O и O-O (рис. 6.19, 6.20), оценены объемы тетраэдров MeO₄, а также изучены зависимости этих параметров от состава твердого раствора.

Из представленных рисунков видно, что расстояния Me-O в твердом растворе лишь стремятся приблизиться к аддитивному расстоянию, но не достигают этой величины. Дисперсия расстояний кислородкислород существенно выше, чем дисперсия расстояний металлкислород, что указывает на то, что релаксация кристаллической структуры обеспечивается в основном кислородной подрешеткой.

Оцененные значения податливостей катионных позиций C_s (рис. 6.21) составили 32 % для Zn-O и 24 % для Be-O. Как видно из рисунка, податливость позиций не зависит от состава твердого раствора – значения C_s полученные методом Мотта–Литтлтона и методом сверхъячеек, ложатся на одну прямую. Столь низкие значения податливостей катионных позиций в сравнении с соответствующими значениями C_s в других изоморфных системах показывают, что в этом структурном типе тетраэдры ZnO₄ и BeO₄ являются полиэдрами с достаточно сильно выраженной степенью релаксации, а геометрические различия этих полиэдров сильно ограничивает их возможность к образованию смешанных составов при низких температурах. Для проверки этого



Рис.6.19. Гистограмма межатомных расстояний для твердого раствора состава $Be_{0.96}Zn_{0.04}O$.



Рис. 6.20. Гистограмма межатомных расстояний для твердого раствора состава $Be_{0.04}Zn_{0.96}O$.



Рис. 6.21. Изменение межатомных расстояний Ме-О в зависимости от состава твердого раствора.

утверждения проведен расчет зависимости энтальпии смешения твердого раствора от состава. При этом энтальпии смешения составов 4 и 96 % ZnO рассчитывались непосредственно из энергий сверхъячеек, а остальные составы – из значений параметров взаимодействия, полученных из расчета изолированных дефектов методом Мотта–Литтлтона в приближении линейной зависимости параметра взаимодействия от состава ($Q_1 = 104 \text{ кДж}, Q_2 = 68 \text{ кДж} - параметры взаимодействия для$ крайних составов). Было обнаружено, что в точке максимума энтальпия образования составляет около 22 кДж при составе около 45 %ZnO. Таким образом, можно утверждать, что смесимость в этой системе действительно сильно ограничена энтальпийным фактором, чтосогласуется с квантовохимическими расчетами [*Gun C.K. et al.*, 2010]предсказавшими для этого твердого раствора высокую критическуютемпературу распада, равную 2701 К.

Отметим, что определенные в этой главе параметры релаксации и податливости позиций для различных соединений в целом соответствуют выводу Долласа [Dollase W.A., 1980] о том, что податливость позиции обратно пропорциональна числу лигандов и, согласно Урусову [Урусов В.С. и др., 1997]; такая взаимосвязь может быть описана следующим эмпирическим уравнением:

$$C_s = 3/v, \tag{6.1}$$

где v – координационное число. Таким образом, при росте координационного числа должна наблюдаться тенденция к росту параметра релаксации и уменьшению податливости катионной позиции.

ГЛАВА 7 АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГРАНЕЙ И МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛА

7.1. ВВЕДЕНИЕ

Моделирование структуры и энергетики поверхностей и внутренних границ в кристаллах, а также их морфологии, относится к одной из наиболее молодых и перспективных областей в теоретическом моделировании. Пионерские работы, принадлежащие В. Макродту, П. Таскеру и др. и появившиеся в середине 80-х годов прошлого века, касались таких оксидов со структурой типа NaCl, как MgO, CaO, SrO, NiO, и более сложных структур типа флюорита (UO₂) и корунда (α -Al₂O₃, Fe₂O₃) [*Mackrodt W.C. et al.*, 1987; *Tasker P.W.*, 1982]. С середины 1990-ых годов наиболее интенсивная работа по энергетике поверхностей минералов и неорганических кристаллов ведется в Англии под руководством и при участии С. Паркера [Parker S.C. et al., 1994, 1997], который применил эту методологию для теоретического анализа поверхностей шпинелей, силикатов, карбонатов и других групп соединений. Эта группа авторов рассмотрела также сегрегацию примесей на поверхностях кристалла и диффузию по границам зерен. Первостепенной важностью обладают такие дефекты поверхностей, как микроступенчатость, шероховатость граней и адсорбция молекул воды. Микроступенчатость влияет на относительную устойчивость граней, а значит, и на габитус кристалла, а гидратация воздействует на механическую прочность и каталитические свойства материалов. Появление мощных современных методов экспериментального изучения поверхностей с помощью электронной микроскопии и электронной дифракции в разумном сочетании с теоретическим моделированием позволяет получить довольно детальную картину процессов, проходящих на поверхности кристалла.

7.2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Помимо качественных критериев стабильности кристаллических поверхностей, таких как ретикулярная плотность, периодические цепочки связей и др., которые пригодны в основном для простых веществ и неполярных (ковалентных) кристаллов, для веществ, имеющих полярный характер химической связи, необходимо учитывать электростатический заряд поверхности. Например, в кристаллах со структурой типа NaCl грани гексаэдра {100} неполярны, так как в них чередуются катионы и анионы с одинаковым зарядом (поверхность первого типа – рис. 1.16, а), и в целом кристалл симметричен относительно центральной точки блока. Однако грани октаэдра {111} заселены по очереди катионами и анионами, и в результате возникает дипольный момент, перпендикулярный поверхности (поверхность типа III, рис. 1.16, г). В этом случае полной компенсации зарядов во внешних атомных слоях не происходит, и электростатический потенциал поверхности будет иметь конечное значение на больших расстояниях от нее. Такая поверхность может быть стабилизирована, если половина заряда переносится с поверхности внутрь, как показано схематически на рис. 7.1. Тогда электрическое поле в центре блока будет равно 0 благодаря компенсации зарядов выше и ниже центральной плоскости. Это дает конечное значение поверхностной энергии для блока любого размера.



Рис. 7.1. Схема стабилизации поверхностного слоя, путем переноса половины заряда внутрь.

Таким образом, полярные поверхности не могут быть стабильными без существенной реконструкции или адсорбции некоторых заряженных частиц. Это подтверждает заключение, сделанное давно в работе [Levine J.D., Mark P., 1966], что заряженные поверхности ионного кристалла М⁺Х⁻ менее стабильны, чем незаряженные.

Такой вывод можно использовать, чтобы определить, какие ионы, катионы или анионы будут находиться на поверхности грани (111) флюорита. Здесь имеется три возможности: выход на поверхность одного атомного слоя анионов (рис. 7.2, a), двух слоев анионов или одного слоя катионов (рис. 7.2, δ). Довольно легко понять, используя приведенные выше аргументы, что только первый случай не будет образовывать диполи на поверхности грани и она окажется более стабильной, чем другие.

Если грань кристалла нестабильна, то становится необходимой та или иная перестройка поверхности, которая может привести к понижению поверхностной энергии. Одна из таких возможностей заключается в появлении микроступенчатости на тех гранях, которые нестабильны в их гладкой плоской форме с высокой поверхностной энергией. Например, в случае периклаза MgO со структурой NaCl плоская грань (110) (рис. 7.3, *a*) содержит ионы (катионы или анионы) с двумя ближайшими соседями другого знака, т.е. их координационное число недостаточно для компенсации заряда на поверхности. Появление микроступенчатости под углом 45° в обе стороны (рис. 7.3, *б*, *в*) приводит к рядам ионов с координационным числом 4. На рис. 7.3, *б* показана



Рис. 7.2. Три различных варианта поверхности (111) флюорита.



Рис. 7.3. Поверхность грани грань (110) MgO: а) плоская поверхность, б) микроступенчатая поверхность с глубиной ступени ($a\sqrt{2}$)/2, в) - с глубиной $a\sqrt{2}$

ступенька с глубиной $(a\sqrt{2})/2$, а на рис. 7.3, *в* – ступенька с глубиной $a\sqrt{2}$ от иона в вершине ступеньки до первого полностью координированного иона внутри кристалла (*а* – период ячейки). На стабилизированной сдвигами ионов грани (111) MgO могут также появляться микроступеньки в форме трехсторонних пирамид со сторонами под углами 54.7°, состоящими из плоскостей с индексами {100}. Микроступеньки на гранях простых форм {110} и {111} были обнаружены экспериментально и оказались устойчивыми в циклах обдувания и

последующего отжига поверхности. В табл. 7.1 показаны результаты расчета поверхностных энергий для граней кристалла MgO с различными индексами.

Ясно, что поверхность куба $\{100\}$ наиболее стабильна, а появление микроступенек на относительно нестабильных гранях $\{110\}$ и $\{111\}$ повышает их стабильность, обнажая на ступеньках плоскости с индексами (100) [*De Leeuw N.H.* et al., 1999].

Таблица 7.1. Поверхностная энергия плоских и микроступенчатых граней периклаза MgO [*De Leeuw N.H.* et al., 1999]

Форма	{100}	{110}	$(a\sqrt{2})/2\{110\}$	$a\sqrt{2}$ {110}	{111}	$a\sqrt{3}$ {111}
Е _{пов} , Дж/м ²	1.25	3.02	2.09	1.87	3.86	2.39

7.3. РЕЛАКСАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Общая методология расчетов энергии гладких, без ступенек и петель дислокаций, поверхностей рассмотрена в главе 1. Одним из основных результатов таких расчетов является структурная перестройка, релаксация поверхностных атомных слоев. Она заключается в появлении атомной шероховатости поверхностей и изменении межслоевых расстояний – сжатии или расширении промежутков между соседними слоями.

В табл. 7.2 показаны рассчитанные в работе [Mackrodt W.C., 1988] поверхностные энергии с учетом релаксации (атомной шероховатости) для граней {100} и {110} MgO, CaO и SrO. Видно, что релаксация понижает поверхностную энергию по сравнению с гладкой нерелаксированной поверхностью, особенно для граней {110}, для которой это

Показатель	MgO	CaO	SrO
Е _{пов} , Дж/м ² {100}	1.07 (1.11)	0.80 (0.87)	0.65 (0.76)
{110}	2.78 (3.30)	1.90 (2.36)	1.49 (1.98)
Шероховатость для {110}, %	3	1.5	<1
Потенциал в объеме, вольт {100}	+0.34	+0.19	+0.16
{110}	+0.38	+0.20	+0.17

Таблица 7.2. Поверхностные энергии и потенциал в объеме для {100} и {110} поверхностей MgO, CaO и SrO

* В скобках – *E*_{пов} для нерелаксированной поверхности.
понижение составляет около 20 %. Величина атомной шероховатости граней, которая является следствием различной релаксации для катионов и анионов на поверхности, невелика, < 3 %, но следствия этого эффекта значительны. В частности, образование атомной шероховатости, схематически показанное на рис. 7.4, *а*, приводит к появлению поверхностного диполя $\mu = q\delta (q - заряд ионов, \delta - смещение анионов и катионов от гладкой поверхности) и в результате к возникновению потенциала внутри кристалла (потенциал в объеме) <math>\phi = 2\pi |\mu|$, который не зависит от глубины ниже поверхностного слоя. Этот потенциал влияет на многие свойства кристалла – электронные уровни энергии, энергии образования точечных дефектов и др. Так, благодаря этому разности в образовании катионных и анионных вакансий на поверх-



Рис. 7.4. а) Схема образования поверхностных диполей; б) проекция кубичесого кристалла на (001).

ности {100} и в глубине кристалла MgO имеют разные знаки: для первых $\Delta E(V_{Mg}) = -1.0$ эВ и вторых $\Delta E(V_0) = 1.7$ зВ. Это приводит к обогащению поверхности катионными вакансиями и обеднению ее анионными вакансиями, что отвечает картине выхода относительно большего числа анионов на поверхность и погружению части катионов в атомный слой, лежащий под поверхностным (см. рис. 7.1).

По данным табл. 7.2 можно сделать определенный вывод о морфологии оксидов со структурой NaCl. Используя уравнение (1.56), найдем, что максимальное значение $E_{nos(110)}/E_{nos(100)}$, при котором вместе с гранью куба может появиться грань {110} составляет $\sqrt{2} = 1.414$ (см. схему на рис. 7.4, δ). Как видно из табл. 7.2, при 0 К отношение $E_{nos(110)}/E_{nos(100)} \sim$ 2.6, т.е. намного больше, чем $\sqrt{2}$. В работе [*Mackrodt W.C.*, 1988] приводятся аргументы в пользу того, что вплоть до критической температуры 2300 К (температура плавления MgO 3100 K) грань (110) не может появиться в морфологии кристалла периклаза, и единственно стабильной формой в его морфологии является гексаэдр {100}.

7.4. ГИДРАТАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Вода неизбежно присутствует во время нуклеации и роста любых кристаллов, даже в номинально безводных средах, таких как силикатные расплавы. Поэтому молекулы воды, адсорбированные на поверхностях граней и зерен кристаллов, сильно влияют на их относительную стабильность. Кроме того, на некоторых поверхностях вода вступает в химическую реакцию с образованием на поверхности связей металл-кислород, в результате чего адсорбируются частицы гидроксила вместо молекул воды.

Первый случай относится, например, к гидратации поверхностей кристаллов кальцита CaCO₃. В этом случае поверхностная энергия выражается в виде:

$$E_{\text{nob}} = (E_d - (E_b + E_{\text{H}_2\text{O}})/A, \qquad (7.1)$$

где E_d – энергия поверхностного блока, E_b^2 – энергия такого же количества ионов внутри кристалла, E_{H_2O} – энергия молекул воды, участвующих в смачивании поверхности площади *A*. Последняя складывается из энергии молекул воды (-878.0 кДж/моль) и энергии ее конденсации (-44.0 кДж/моль). Таким образом, энергия этой реакции равна энергии разделения кристалла на блоки и добавления воды к поверхности.

Грань с индексом (1 0 1 4) выступает как плоскость спайности кальцита, т.е. является наиболее стабильной и преобладает в его морфологии. Однако, в действительности не наблюдается совершенно гладких поверхностей, без ступенек и петель: всегда образуются ступени роста и(или) спиральные дислокации, в зависимости от степени пересыщения, т.е. от скорости роста и температуры. Поэтому в работе [De Leeuw N.H., Parker S.C., 1997] были рассмотрены, помимо плоской поверхности с индексами ($1 \ 0 \ 1 \ 4$), еще две ступенчатые поверхности с индексами ($31 \ 4 \ 8$) и ($3 \ 1 \ 2 \ 16$), которые состоят из плоскостей ($1 \ 0 \ 1 \ 4$), разделенных моноатомными ступенчатыми стенками с острым углом 80° и тупым углом 105° (рис. <u>7</u>.5). Молекулы H₂O ложатся на





Рис.7.5. Ступенчатые поверхности (31 $\overline{4}$ 8) и (3 $\overline{1}$ $\overline{2}$ 16) на грани (1 0 $\overline{1}$ 4) кальцита, согласно [*De Leeuw N.H.*, *Parker S.C.* (1997)]

грань (1 0 1 4) плоско в трех ориентациях. Расстояния Са- O_{H_2O} составляют 2.4 Å, а 2 H_{H_2O} направлены к двум атомам О на поверхности. Из табл. 7.3 с рассчитанными поверхностными энергиями видно, что в негидратированной форме поверхность (1 0 1 4) является более стабильной, чем ступенчатые поверхности. Однако гидратация существенно стабилизирует все грани, и ступеньки очень приближаются по устойчивости к негидратированной грани (1 0 1 4). Поэтому ступенчатые формы этой грани очень часто обнаруживаются в водной среде роста кристаллов кальцита.

При гидратации таких кристаллов, как MgO и многих других оксидов с «открытыми» (оборванными) во внешнее пространство химическими связями, возникает химическое взаимодействие между водой и поверхностью кристалла: молекулы воды диссоциируют H₂O = OH + H, и на поверх-

ности образуются связи катион-гидроксил, а оставшийся атом Н присоединяется к атому О на поверхности. В итоге поверхностный атом О заменяется на две гидроксильные группы. В обозначениях Крёгера– Винка эта реакция записывается в виде

Таблица 7.3. Поверхностные энергии и энергии гидратации гладких и ступенчатых граней кальцита, согласно [De Leeuw N.H., Parker S.C., 1997]

Грань	Е _{пов,} (негидратированная), Дж/м ²	Е _{пов,} (гидратированная), Дж∕м²	Е _{гидратацки,} кДж/ МОЛЬ
$(10\overline{1}4)$	0.59	0.16	-93.9
(3 1 4 8)	0.95	0.19	-93.9
(3 1 2 16)	0.71	0.23	-102.4

$$H_2O + O_0^x \rightarrow (OH)_0^{\bullet} + (OH)_i^{\prime}$$
.

Здесь (OH), означает гидроксил в позиции кислорода O²⁻, (OH), – гидроксил в позиции *i*-катиона M²⁺. Энергия гидроксилирования поверхности сильно зависит от геометрии взаимной координации ионов: от координационного числа 5 на гранях (100) к координационному числу 4 на микроступеньках (110) и 3 на микроступеньках (111), которые сопоставимы с уголковыми и петельчатыми позициями на поверхности. Как показывают расчеты [*De Leeuw N.H., Parker S.C.*, 1997], энергия гидратации, или хемисорбции, увеличивается (по абсолютной величине) с уменьшением координации атомов, т.е. с ростом доступности позиции на поверхности для хемисорбции. С другой стороны, энергия гидратации уменьшается с ростом степени гидратированности поверхности (100), пока ее гидратация становится невыгодной при полном покрытии ионами гидроксила. Поверхность (110) доступна для гидроксилирования при всех степенях покрытия, хотя максимум энергии гидратации приходится на 50 %-е покрытие, когда на поверхности могут образовываться пары соседних моле-кул H₂O, между которыми возникают водородные связи.

7.5. СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСИ НА ПОВЕРХНОСТИ

Важный аспект исследования поверхности заключается в изучении сегрегации примесей на поверхности кристалла и модифицировании ее свойств. Уже в ранних работах по моделированию сегрегации изовалентных примесей на поверхности оксидов [*Mackrodt W.C.*, 1988] было найдено, что простое уравнение изотермы Лангмюра–Аррениуса:

$$\frac{C_s}{C_h} = e^{(-\Delta h/kT)}, \tag{7.2}$$

где c_s – концентрация примеси на поверхности, c_b – ее концентрация в кристалле, а Δh – теплота сегрегации, независящая от температуры, не может быть достаточно точным для описания реального процесса. Более общее выражение

$$x = y \exp\left[-\Delta h(x) + (\Delta h(x) + \frac{d\Delta h(x)}{dx})/kT\right],$$
(7.3)

где x и y – атомные доли примеси на поверхности и в глубине кристалла, $\Delta h(x)$ – зависящая от степени покрытия поверхности теплота сегрегации, обеспечивает гораздо лучшее описание процесса, как показывает сравнение с редкими экспериментальными данными. Вычисленные значения $\Delta h(x)$ сильно зависят от степени покрытия примесями поверхности и уменьшаются практически линейно с ростом последней; они растут с ростом различий в размерах иона-хозяина и примеси. Например, для грани (100) MgO $\Delta h(1)$ при полном покрытии увеличиваются от 46 кДж/моль для Ca²⁺ до 136 кДж/моль для Ba²⁺ [*Mackrodt W.C.*, 1988].

На рис. 7.6 показано сравнение рассчитанного равновесного покрытия поверхностей (100) MgO ионами Ca²⁺ в зависимости от температуры с экспериментальными данными из работы [*McCune R.C., Wynblatt P.*, 1983]. Можно видеть хорошее согласие обеих кривых между собой, что подтверждает сделанные выше предположения о температурной зависимости степени покрытия, а именно о ее росте с понижением температуры. Вычисления указывают на существенную реконструкцию поверхностного монослоя (100). Поскольку все ионы примеси крупнее иона-хозяина (Mg²⁺), они выступают вверх над исходным слоем: от $0.21a_0$ для Ca²⁺ до $1.21a_0$ для Ba²⁺ (a_0 – межплоскостное расстояние в кристалле MgO). Анионы O²⁻ также выдвигаются вверх, но менее интенсивно: от $0.05a_0$ для Ca²⁺ до $0.79a_0$ для Ba²⁺. Существенно также, что сегрегация примеси сильно влияет на величину поверхностной энергии, уменьшая ее по сравнению с энергией чистой поверхности. Это показано на рис. 7.7 на примере небольших концентраций примесей



Рис. 7.6. Рассчитанное [*Mackrodt W.C.* (1988)] равновесное покрытие поверхностей (100) MgO ионами Ca²⁺ в зависимости от температуры в сравнении с экспериментальными данными [*McCune R.C., Wynblatt P.* (1983)].



Рис. 7.7. Температурные зависимости поверхностных энергий сегрегированных ионами Ca²⁺ и Ba²⁺ грани (100) MgO.

Са²⁺ и Ва²⁺ на грани (100) в зависимости от температуры. Для примеси Са²⁺ поверхностная энергия понижается, но остается положительной, тогда как для Ва²⁺ она отрицательна при всех температурах. Последний факт нетривиален и требует объяснения, которое дано ниже.

Поверхностная энергия $E_{nos}^{hkl} > 0$ – всегда положительная величина, поскольку это та энергия, которая затрачивается на образование единицы площади делением объема кристалла на две половины по заданной плоскости *hkl*. Понижение $E_{nos}^{hkl}(x)$ кристалла с примесями по сравнению с $E_{nos}^{hkl}(0)$ чистого кристалла означает, что поверхность обогащается примесными атомами из окружающей ростовой среды по сравнению с объемом кристалла. Это не что иное, как один из вариантов «эффекта улавливания» микропримеси дефектами кристалла [*Урусов В.С.* и др., 1997]. В этом случае под дефектами понимаются двумерная внешняя или внутренняя (границы между блоками) поверхность кристалла, а не точечные (в частности, тепловые) дефекты, как в других вариантах проявления эффекта улавливания. В целом образование поверхности в примесном кристалле состоит из двух процессов – создания новой поверхности с затратой энергии $E_{nos}^{hkl}(0)$ и сегрегации примеси на поверхности $E_{nos}^{hkl}(x)$:

$$E_{\text{nob}}^{hkl} = E_{\text{nob}}^{hkl}(0) + E_{\text{nob}}^{hkl}(x)$$
(7.4)

В противоположном процессе – укрупнении мелких частиц с аннигиляцией (зарастанием) поверхности реализуется противоположный эффект, с отрицательной поверхностной энергией $E_{\rm nos}^{hkl} < 0$, что является движущей силой такого процесса. Для чистого кристалла этот процесс самопроизволен, так как крупный кристалл более стабилен, чем его обломки.

Такой процесс для кристалла с примесями, покрывающими поверхностный монослой, состоит не только в зарастании поверхности с выигрышем энергии $E_{nos}^{hkl}(0) < 0$, но и в растворении избытка примеси на старых поверхностях в объеме кристалла, что требует затраты энергии $E_{nos}^{hkl}(x) > 0$. Таким образом, этот процесс будет идти самопроизвольно только до тех пор, пока суммарная поверхностная энергия не станет положительной для некоторого определенного значения концентрации примеси *x*:

$$E_{\text{пов}}^{hkl} = E_{\text{пов}}^{hkl}(0) + E_{\text{пов}}^{hkl}(x) \ge 0.$$

После этого появляется термодинамический барьер для дальнейшего срастания и укрупнения частиц, что дает возможность контроля над их размерами путем введения в систему малых количеств таких поверхностно-активных частиц, как Ba²⁺ в MgO.

В работе [*De Leeuw N.H., Parker S.C.*, 1997] рассмотрен случай сегрегации изовалентных примесей Mg^{2+} и Cd^{2+} на гранях кальцита $CaCO_3$ с небольшими индексами. Известно [*Pudep P.Дж.* (ред.), 1987], что оба этих катиона образуют широкие по концентрации изоморфные смеси, замещая Ca^{2+} в кальцитах как органического (ископаемые раковины), так и неорганического происхождения. В работе [*De Leeuw N.H., Parker S.C.*, 1997] приведены вычисленные значения теплоты сегрегации Mg^{2+} и Cd^{2+} на поверхностях (10 14), (0001), (10 10), (10 11) и (11 20), когда каждая из этих плоскостей либо полностью, либо наполовину покрыта примесными ионами.

Грани (0001) и (10 11) могут обрываться либо плоскостями, занятыми ионами Ca²⁺, либо плоскостями, заселенными только анионами CO₃²⁻. Таким образом, обе эти плоскости диполярны и половина ионов с поверхности сдвигается к центру ячейки, чтобы погасить дипольный момент поверхности, как обсуждалось ранее (см. рис. 7.1). В результате имеются две различные возможности. Первая, когда внешний атомный слой занят неполностью ионами Ca²⁺, и вторая, когда на внешней поверхности размещаются CO₃²⁻ионы. В первом случае ионы Ca²⁺ замещаются ионами Mg²⁺ и Cd²⁺ в Ca²⁺-слое, во втором – это замещение происходит в Ca²⁺-плоскости, лежащей ниже CO₃²⁻слоя. Как обычно, энергия сегрегации есть разность между энергией поверхностей по-

сле замещения чужими ионами и «чистых» (беспримесных) поверхностей, после проведения процедуры минимизации энергии. Поскольку ион Cd²⁺ очень близок по размеру к иону Ca²⁺, что обеспечивает полную смесимость между CdCO₃ и CaCO₃ при сравнительно низких температурах (ниже 530°C [*Pudep P.Дж.* (ред.), 1987]), вычисления дают положительные значения энергий сегрегации для всех рассмотренных поверхностей и их покрытий, что указывает на тенденцию примеси Cd²⁺ растворяться в объеме кристалла.

В отличие от этого большая разница в размерах Ca²⁺ и Mg²⁺ и ограниченная растворимость в системе MgCO₃–CaCO₃ даже при повышенных температурах ведут к тому, что на некоторых поверхностях может происходить повышенная сегрегация этой примеси. Это не относится к основной плоскости спайности (10 14), для которой энергия сегрегации положительна, хотя и резко уменьшается ко второму слою ниже поверхности и становится нулевой уже для четвертого слоя. Однако для внешних катионных плоскостей ниже CO₃²⁻слоя в поверхностях по (0001) и (10 11) энергия сегрегации становится отрицательной после процедуры минимизации. Малый размер Mg²⁺-иона и открытые структуры (0001) и (10 11) карбонатных слоев допускают значительную перестройку поверхности перед релаксацией составляет 299 кДж/моль, а после релаксации она становится -12.5 кДж/моль, что свидетельствует о существенной реорганизации этой поверхности, которая накапливает Mg²⁺ относительно объема.

Один из наиболее сложных случаев теоретического анализа захвата примеси поверхностью кристалла относится к сегрегации ионов Na⁺ и K⁺ при кристаллизации гиббсита Al(OH)₃ из водного раствора [*Fleming S.D.* et al., 2001]. Ромбическая структура гиббсита (пр. гр. $P2_1/n$), псевдогексагональная, представлена слоями, состоящими из октаэдров Al(OH)₆, связанных ребрами по корундовому закону. Каждый гидроксил-ион оказывается окруженным в слое двумя атомами Al и одной «дыркой». Соседние слои связаны друг с другом водородными связями O-H...O с расстояниями между атомами кислорода O-O = 2.5-2.8 Å, так что атомы водорода относительно «открыты» для замещения одновалентными катионами.

Авторы [Fleming S.D. et al., 2001] разработали довольно изощренную модель оценки «степени доступности» поверхностных атомов H для возможного замещения на морфологически важных поверхностях (002), (200), (110), (101), (10 $\overline{1}$), (112), (11 $\overline{2}$), а также описали сферу действия каждого из кристаллографически разных атомов H (6 независимых позиций) ван-дер-ваальсовым радиусом и долю сферы, выступающей над общим ван-дер-ваальсовым рельефом, отнесли к «степени доступности» данного атома Н для контакта с ионом металла из раствора. Эти доли для атомов Н-кандидатов на замещение-варьировали в пределах от 50 до 30 % для замещения ионом Na⁺ и от 40 до 20 % для замещения более крупным ионом K⁺. Количество позиций Н, доступных для замещения, например, ионом Na⁺, изменялось от 3 (200) до 9 (112). Таким образом, геометрически неэквивалентные поверхности оказались весьма различными и по отношению к хемисорбции примеси. Энергия ΔE , необходимая для образования дефекта замещения $M_{\rm H}^{\star}$, вычислялась с помощью следующего выражения:

$$n\text{Al(OH)}_{3(s)} + \text{MOH}_{(aq)} \xrightarrow{\Delta E} (n-1 \text{ Al(OH)}_{3(s)} \text{ Al(OH)}_2 \text{MO}_{(s)} + \text{H}_2 \text{O}_{(aq)}$$

Поверхность гиббсита с дефектом для каждой отдельной морфологии и каждой позиции-кандидата для замещения минимизировались в процессе вычислений по программе MARVIN [Gay D.H., Rohl A.L., 1995] и энергия релаксированной поверхности сопоставлялась с энергией данной поверхности чистого гиббсита. Вычисленные значения энергий замещения E_{rep} для разных граней сопоставлялись друг с другом для оценки их морфологического значения. В результате вычислений оказалось, что минимальные значения E_{rep} для базальной плоскости (002) существенно больше (~50 кДж/моль), чем для любой другой грани. Поэтому в дальнейшем равновесная морфология рассчитывалась из соображения 5 % покрытия ионами Na⁺ базальной плоскости и 10 % покрытия для остальных. В итоге, присутствие Na⁺ на поверхности увеличило морфологическую значимость призматических граней (110) и (200) и уменьшило ее для наклонных граней (112) и (101) по сравнению с морфологией чистого гиббсита. Примесные кристаллы приобретают более вытянутую по вертикали форму (рис. 7.8), а при большем покрытии ионами Na⁺ габитус кристаллов становится подобен формам усеченного алмаза (truncated diamond), что действительно неоднократно наблюдалось в технологии алюминиевой индустрии.

7.6. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ ХРИЗОБЕРИЛЛА

Морфология кристаллов хризоберилла BeAl₂O₄ изучалась подробно, начиная с XIX в. Основные данные по морфологии этого минерала доступны в различных изданиях (например, [Козлов Ю.С., 2003]), согласно которым хризоберилл образует притупленные призматические кристаллы. Индивиды хризоберилла и александрита могут быть по своему габитусу тонкопластинчатыми, толстопластинчатыми, ромбобипирамидальными и короткопризматическими.

Рис. 7.8. Рассчитанная морфология кристаллов гиббсита, согласно [*Fleming S.D.* et al (2001)]: а) равновесная морфология беспримесного кристалла, б) морфология при 5% покрытии ионами Na⁺ грани (002) и 10% - остальных, в) 10% покрытие ионами Na⁺ всех граней, г) 20% покрытие.

Во всем многообразии кристаллов выделяются два основных морфологических типа: собственно хризоберилловый и александритовый. К первому типу относятся тонко- и толстотаблитчатые одиночные кристаллы и двойники срастания. В морфологическом типе александрита преобладают кристаллы ромбобипирамидальные и короткопризматические.

В работе [*Громалова Н.А. и др.*, 2012-а] для изучения морфологических особенностей кристаллов хризоберилла и александрита были использованы синтетические кристаллы, полученные ав-

торами методом раствор-расплавной кристаллизации [Громалова Н.А. и др., 2012-б]. Целью работы было провести систематический анализ зависимости морфологии от условий роста (состава растворителя, температуры, концентрации примесей), а также сопоставить полученные данные с идеализированным габитусом, полученным с помощью различных теоретических моделей.

Для построения теоретического габитуса кристаллов хризоберилла и александрита использовалась как стандартная методика геометрического построения по Браве с поправками по Доннею—Харкеру, так и метод атомистического компьютерного моделирования. Расчет поверхностных энергий граней кристаллов хризоберилла, александрита и их изоструктурных аналогов $BeCr_2O_4$ и $BeFe_2O_4$ осуществлен методом атомистического компьютерного моделирования с использованием описанного в главе 3 набора межатомных потенциалов. Кроме того, была предложена комбинированная методика, учитывающая одновре-



менно геометрические и энергетические критерии. Расчеты поверхностных энергий граней проводились по программе Metadise [Watson G., et al., 1996] на персональном компьютере P4-3000, ОС Windows XP. Каждая простая форма предварительно анализировалась на предмет местоположения границы область 1 – область 1 удаляемая, так как для некоторых граней существуют несколько возможностей такого разбиения. В этом случае проводились расчеты $E_{\rm пов}$ всех возможных вариантов разреза, из которых впоследствии выбирался наиболее энергетически выгодный вариант.

В соответствии с формулой (1.55) с поправками на трансляционные элементы симметрии по Доннею–Харкеру в кристаллах хризоберилла грани должны проявиться по значимости в порядке, указанном в табл. 7.4. Таким образом, габитусный ряд хризоберилла можно записать в виде $\{010\} - \{110\} - \{021\} - \{101\} - \{111\} - \{120\} - \{121\} - \{002\} - \{130\} - \{011\}.$

Вычисления для определения габитусного ряда проводились по формуле $S_{orn.} = S_{hk}/S_o$, где S_o ретикулярная площадь грани {010}, S_{hkl} – ретикулярная площадь грани hkl (по Браве). Учитывая поправки на трансляционные элементы симметрии по Доннею–Харкеру габитусный ряд хризоберилла (в установке *Pbnm*) можно записать следующим образом: {010} - {110} - {021} - {101} - {111} - {120} - {121} -

Таблица 7.4. Результаты геометрического расчета габитуса хризоберилла для пр. гр. *Pbnm* и параметров ячейки *a* = 4.424, *b* = 9.393, *c* = 5.473 Å

Индексы грани { <i>hkl</i> } с учетом поправок на трансляционные компоненты элементов симметрии			$S_{oth} = S_{hkl} / S_o$
h	k	l	
0	1	0	1.00
1	1	0	1.17
0	2	1	1.32
1	0	1	1.37
1	1	1	1.45
1	2	0	1.46
1	2	1	1.69
0	0	2	1.72
1	3	0	3.38
0	1	1	3.95

Примечание. *S*_o – ретикулярная площадь грани {010}, *S*_{hkl} – ретикулярная площадь грани *hkl*.

{001} – {130} – {011}. Построение идеализированного теоретического габитуса кристалла хризоберилла с помощью программы WinSHAPE (http://www.shapesoftware.com) показало, что при таком соотношении ретикулярных площадей реализуются только шесть простых форм: два пинакоида {001} и {010}, три ромбические призмы {101}, {110} и {021} и ромбическая бипирамида {111} (рис. 7.9, *a*).

С учетом дополнительных поправок от периодических цепочек сильных связей, проходящих через слои искаженной двухслойной плотнейшей упаковки, в идеализированной огранке проявится дополнительно пинакоид $\{100\}$ (рис. 7.1, δ), лежащий в плоскости слоев искаженной плотнейшей упаковки.

Расчет поверхностной энергии граней с использованием полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия проводился по программе Metadise как для чистого хризоберилла, так и с примесью Сг в различных октаэдрических позициях. Поверхностная энергия рассчитывалась также для Сг- и Fe-аналогов хризоберилла. Результаты расчета поверхностных энергий различных граней для этих кристаллов приведены в табл. 7.5.

В работе [Громалова Н.А. и др., 2012-а] также предложен «комбинированный» подход, в рамках которого значения поверхностной энергии ($E_{\text{пов}}$) грани, полученные в результате атомистического расчета, перемножаются с $S_{\text{отн}}$ определенной грани, полученной в ходе расчета теоретического геометрического габитуса. Данные такого расчета приведены в табл. 7.6.

В работе [Громалова Н.А. и др., 2012-а] показано, что использование такого подхода, учитывающего как геометрические особенности



Рис. 7.9. а) теоретический габитус кристалла хризоберилла по Браве, б) теоретический габитус кристалла хризоберилла по Браве с поправками на цепочки сильных связей.

Таблица 7.5. Результаты расчета поверхностной энергии хризоберилла и его изоструктурных аналогов

Символы грани	Е _{лов} , Дж/м ²				
{ <i>hkl</i> }	BeAl ₂ O ₄	BeCr ₂ O ₄	BeFe ₂ O ₄	BeA1 ^{M1} Cr ^{M2} O ₄	BeAl ^{M2} Cr ^{M1} O ₄
010	1.99	1.52	1.57	1.84	0.80
110	2.60	2.56	2.29	2.39	1.98
021	2.94	2.37	2.37	2.79	1.18
101	2.53	2.13	2.10	2.44	1.28
111	2.69	1.84	1.80	2.40	1.14
120	2.20	1.70	1.70	1.95	1.14
121	2.85	1.97	2.23	2.65	0.94
001	2.67	1.95	1.60	2.46	0.98
130	2.40	1.87	1.74	2.14	0.89
011	2.79	2.33	2.32	2.69	0.82
100	3.23	2.67	2.68	2.80	2.08
201	2.99	2.42	2.50	2.77	1.28

Таблица 7.6. Результаты расчета теоретического габитуса с учетом «комбинированного» подхода для пространственной группы *Pbnm* и параметров ячейки a = 4.424, b = 9.393, c = 5.473 Å

Символы грани	S _{отн} *E _{пов} , Дж/м ²				
{ <i>hkl</i> }	BeAl ₂ O ₄	BeCr ₂ O ₄	BeFe ₂ O ₄	BeAl ^{M1} Cr ^{M2} O ₄	BeAl ^{M2} Cr ^{M1} O ₄
010	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
110	1.53	1.97	1.71	1.52	2.90
021	1.95	2.06	1.99	2.01	1.95
101	1.74	1.92	1.83	1.82	2.19
111	1.96	1.76	1.66	1.90	2.07
120	1.61	1.63	1.58	1.55	2.08
121	2.42	2.19	2.40	2.44	1.99
001	2.31	2.21	1.75	2.31	2.11
130	4.08	4.16	3.75	3.94	3.76
011	5.54	6.05	5.84	5.79	4.02
100	9.95	10.77	10.46	9.35	15.94
201	43.57	46.17	46.18	43.78	46.22

структуры, так и атомную релаксацию в поверхностном слое, обеспечивает хорошее согласие теоретической и экспериментально наблюдаемой огранки кристаллов хризоберилла и александрита. Например, для простых форм {100} и {201} значения $S_{\rm отн}$ сравнительно высокие, поэтому несмотря на то, что в ряде случаев они имеют низкую $E_{\rm пов}$, в огранке кристаллов они не проявляются. Теоретические габитусы кристаллов разного состава, вычерченные с учетом «комбинированно-го» подхода, изображены на рис. 7.10.

Анализ рассчитанных габитусов показал, что в ряду полученкристаллов происходит их изменение от пинакоидальноных ромбопризматического до пинакоидально- ромбобипирамидальноромбопризматического, что проявляется в значимости ромбических призм и бипирамид. В случае чистого хризоберилла бипирамиды практически отсутствуют (габитус пинакоидально-ромбопризматический, облик улинен по c, слегка уплощен по b), в его хромовом и железистом аналогах – бипирамиды доминируют над призмами (габитус кристалпинакоидально-ромбобипирамидально-призматический, облик лов Cr-аналога удлинен по c, уплощен по b, а облик Fe-аналога – слегка удлинен по с, псевдоизометричен в сечении а-b). В хризоберилле при вхождении хрома целиком в позицию М2 призмы доминируют над бипирамидами (габитус пинакоидально-ромбопризматическиромбобипирамидальный). При вхождении хрома в позицию М1 значимость призм и бипирамид практически равноценна (габитус пинакоидально-ромбобипирамидально-призматический).

Морфологическая значимость грани {010} практически одинакова для всех теоретических кристаллов. Морфологическая значимость пинакоида {001} увеличивается в ряду BeAl₂O₄-BeCr₂O₄-BeFe₂O₄.



Рис. 7.10. Теоретические габитусы кристаллов разного состава, вычерченные с учетом «комбинированного» подхода: a) $BeAl_2O_4$, б) $BeCr_2O_4$ в) $BeFe_2O_4$ г) $BeAl^{M1}Cr^{M2}O_4$; д) $BeAl^{M2}Cr^{M1}O_4$.

Для кристаллов $BeCr_2O_4$ и $BeFe_2O_4$ морфологическая значимость ромбической бипирамиды {111} одинакова, в то время как в $BeAl_2O_4$ она минимальна. Для кристаллов $BeCr_2O_4$ и $BeFe_2O_4$ характерно отсутствие ромбической призмы {101}. Ромбическая призма {120} максимальна в $BeCr_2O_4$, проявляется в $BeFe_2O_4$, в то время как для кристаллов $BeAl_2O_4$ характерно ее полное отсутствие. Вхождение Cr^{3+} целиком в позицию M2 кристаллической структуры

Вхождение Сг³⁺ целиком в позицию М2 кристаллической структуры хризоберилла практически не изменяет облик последнего. При этом уменьшается морфологическая значимость грани {101} и повышается – {111} по сравнению с чистым $BeAl_2O_4$. Проявляется ромбическая призма {120}, что отмечено для кристаллов, полученных в ходе эксперимента [*Громалова Н.А. и др.*, 20126] (морфологические типы II, III, рис.7.11), хотя данная форма отсутствует в теоретическом кристалле хризоберилла по Браве.

При вхождении Cr^{3+} целиком в позицию M1 кристаллической структуры хризоберилла значительно изменяется облик кристалла: проявление ромбической призмы {120}, появление простых форм {121} и значительное уменьшение ромбической призмы {101} вплоть до ее исчезновения (рис. 7.10, ∂). В связи с этим морфологическую особенность появления формы {121} в кристаллах выделенных морфологических типов II (рис. 7.11, *з*) и VII (рис. 7.11, *б*), вероятно, можно интерпретировать как частичное вхождение ионов Cr^{3+} в позицию M1 в структуре полученных кристаллов. Практически полное отсутствие грани {110} в огранке кристаллов IV морфологического типа (рис. 7.11, *к*-*м*, *с*) также может свидетельствовать о вхождении некоторого количества Cr^{3+} в позицию M1 и, как следствие, о приближении габитуса кристаллов этого типа к теоретическому, изображенному на рис. 7.10, ∂ .

Из сравнения реальной (рис. 7.11) и теоретической (рис. 7.10) кристалломорфологий видно, что (за исключением отсутствия в большинстве синтетических кристаллов ромбической призмы {101}) теоретические формы кристаллов на рис. 7.10, *а*, *г* соответствуют I, II морфологическим типам, кристаллы на рис. 7.10, *б*, *д* близки к IV типу, на рис. 7.10, *в* достаточно близки к VI типу, но в отличие от последних обладают псевдоизометричным в сечении *a*–*b* обликом.

Рис. 7.11. Реконструкция идеализированного вида синтетических кристаллов хризоберилла и александрита, полученных методом растворрасплавной кристаллизации с различными растворителями [Громалова Н.А. и др. (2012-6)].



Таким образом, можно сказать, что использование «комбинированного» подхода, учитывающего как геометрию структуры, так и поверхностную энергию граней, обеспечивает разумное согласие теоретической и экспериментально наблюдаемой огранки кристаллов хризоберилла и александрита и позволяет выдвигать обоснованные интерпретации наблюдаемых морфологических особенностей реальных кристаллов и их изменений под действием введения примесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен систематический обзор метода атомистического моделирования кристаллической структуры и свойств минералов и неорганических соединений, показаны его достоинства в сравнении с другими способами предсказания атомной структуры и свойств кристаллов и обозначены границы применимости этого подхода. Отметим, что метод базируется на кристаллохимической основе. Такие понятия кристаллохимии, относящиеся к эффективным характеристикам атомов и химических связей, как эффективные заряды атомов, эффективные радиусы атомов, степень ионности связи, несмотря на отсутствие физической строгости, оказываются чрезвычайно полезными не только для описания эмпирического материала, но и для количественного прогнозирования. В рамках атомистического моделирования с использованием сравнительно простых полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия возможно предсказать основные структурные, упругие и термодинамические характеристики даже относительно сложных кристаллов. Структурное моделирование не ограничено в настоящее время описанием структуры и свойств совершенных кристаллов: оно все больше используется для расчета структуры и свойств реальных кристаллов, содержащих дефекты в объеме и на поверхности, для моделирования локальной структуры твердых растворов и оценки их стабильности. Моделирование часто позволяет предсказать такие свойства кристаллов, которые еще очень затруднительно, а иногда просто невозможно измерить экспериментальными методами из-за недостаточной чувствительности современной техники эксперимента или трудностей в достижении необходимых условий (высоких температур и давлений и т.п.). Необходимо отметить и то, что в рамках этого метода еще есть существенные резервы. Во-первых, это постоянно растущие компьютерные возможности, в частности, использование современных суперкомпьютерных технологий. Во-вторых, продолжение теоретических исследований в области разработки более реалистичных способов описания межатомных взаимодействий, в том числе путем включения в модели результатов *ab initio* расчетов. Продвижение в этом направлении, без сомнения, повысит предсказательную способность метода и позволит еще с большим успехом применять его в качестве альтернативы экспериментальных методов исследования кристаллов, а также для интерпретации и анализа данных экспериментальных наблюдений, которые в большинстве случаев требуют предварительного построения разумных моделей и гипотез.

ЛИТЕРАТУРА

Агошков В.М. (1985) Расчет термодинамических свойств минералов по модели колебательного спектра кристаллической решетки силикатов и окислов // Геохимия, Т. 10, с. 1441–1454.

Альберт А. (1977) Регрессия, псевдоинверсия и рекуррентное оценивание. М.: Наука, 223 с.

Аракчеева А.В., Шамрай В.Ф., Леонюк Л.И., Лубман Г.У. (1994) Упорядочение атомов Са и Sr катионов в структуре (Ca_{0.5}Sr_{0.5})(Cu_{0.75}Bi_{0.25})O₂ // Кристаллография, Т. 39, с. 928–931.

Асланов Л.А. (1989) Структуры веществ. М.: Изд-во МГУ, 160 с.

Белоконева Е.Л., Щербакова Ю.К. (2003) Электронная плотность в синтетическом эсколаите Cr₂O₃ со структурой корунда и ее связь с антиферромагнитными свойствами // Журн. неорг. химии, Т. 48, №6, с. 960–968.

Беляев Р.А. (1980) Окись бериллия. М.: Атомиздат, 224 с.

Берч Фр. (1969) Физические константы горных пород. М.: Мир, Гл.7.

Бетгер Х. (1986) Принципы динамической теории решеток. М. Мир, 392 с. *Бетехтин А.Г.* (1951) Курс минералогии. М.: ГИГЛ, 542 с.

Борисанова Л.М., Засурская Л.А. (1990) Расчет пустот в кристаллической структуре ZSM-5 пентасила // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия, Т. 2, с. 454–457.

Борисов С.В., Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Подберезская Н.В. (2002) Экспериментальная кристаллография от атомной до супрамолекулярной // Журн. структурной химии, Т. 43, №4, с. 664–670.

Борн М., Хуан К. (1958) Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 488 с.

Брэгг У.Л., Кларингбулл Г. (1967) Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 390 с.

Вайполин А.А. (1990) Атомные смещения и сверхструктура точечных дефектов в тетраэдрических структурах полупроводников // Физика твердого тела, Т. 32, №12, с. 3637–3641.

Веснин Ю.И., Заковряшин С.П. (1979) О распаде твердых растворов NaCl – KCl // Solid State Communications. Vol.31, pp. 635–639.

Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. (2008) Компьютерное моделирование атомной и электронной структуры дефектов в ряде оксидных и силикатных минералов // «Мир минералов, кристаллов и наноструктур», Ред. Юшкин Н.П., Ракин В.И. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, с. 187–225.

Галахов Ф.Я. (1957) // Известия АН (химия), №9, с. 1035.

Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Сошкина Л.Т. (1984) Ильменит из кимберлитов. М.: Изд-во МГУ, 240 с.

Глазкова М.А. (1996) Магнитные превращения и структурные состояния олова и железа в минеральных фазах системы MO–Fe₂O₃–(Ti,Sn)O₂ (M=Fe²⁺,Mn²⁺,Mg²⁺): Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ РАН, 140 с.

Глушко В.П. ред. (1981) Термические константы веществ. Вып. 10, М. 441 с. *Годовиков А.А.* (1975) Минералогия. М.: Недра, 517 с.

Гольданский В.И., Крижанский Л.М., Храпов В.В. ред. (1970) Химические применения мессбауэровской спектроскопии. Пер. с англ. М.: Мир, 502 с.

Горбунов С.В., Яковлев И.Ю. (2005) Возбуждение люминесценции автолокализованных экситонов при рекомбинации френкелевских дефектов в BeO // Физика твердого тела, Т. 47, № 4, с. 603–607.

Горяева А.М., Еремин Н.Н., Урусов В.С. (2010) Атомистическое компьютерное моделирование полиморфных модификаций ZrO₂ и HfO₂ // Сборник тезисов II всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Миасс-2010, с. 147–148.

Громалова Н.А., Горяева А.М., Еремин Н.Н, Урусов В.С. (2010) Моделирование локальной структуры твердых растворов $BeAl_2O_4 - BeCr_2O_4$ -BeFe₂O₄ // Минеральное разнообразие: исследование и сохранение, вып.5, София, с.131 – 143.

Громалова Н.А., Еремин Н.Н., Урусов В.С. (2011) Атомистическое моделирование свойств смешения и локальной структуры твердых растворов Be(A1,Cr,Fe^{III})₂O₄ // Физика и химия стекла, Т.37, №2.

Громалова Н.А., Еремин Н.Н., Дорохова Г.И., Урусов В.С. (2012а) Морфология синтетических кристаллов хризоберилла и александрита: анализ экспериментальных данных и теоретическое моделирование // Кристаллография, Т.57, №3, с. 563–570.

Громалова Н.А., Мальцев В.В., Дорохова Г.И. и др. (20126) Перекристаллизация природного хризоберилла в многокомпонентных расплавах // Кристаллография, Т.57, №3, с. 557–562.

Гурвич Л.В. (ред.) (1974) Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 351 с.

Гусаров В.В. (1996) Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов: Дис. ... д-ра хим. наук, СПб.

Гусаров В.В., Семин Е.Г. (1992) Диаграмма состояния субсолидусной области квазибинарной системы $BeAl_2O_4$ - [BeFe₂O₄] // Ж. неорганической химии, Т.37, №9, с. 2092–2096.

Денисов В.Н. (1977) Математическое обеспечение системы ЭВМэкспериментатор. М.: Наука, 250 с.

Доливо-Добровольский В.В. (1999) Об ошибочных и дискуссионных трактовках кристаллических структур некоторых минералов // Записки ВМО, Ч.128, №3, с. 121–126.

Дубровинский Л.С. (1986) Развитие методов моделирования кристаллической структуры и свойств минералов: Дис. ... канд. геол.-мин. наук, М.: Изд-во МГУ.

Дудникова В.Б., Урусов В.С. (1992) Механизм увеличения коэффициента распределения микропримесей при кристаллизации расплавов (эффект улавливания). Гетеровалентные системы //Геохимия. №4, с. 483–495.

Дудникова В.Б., Урусов В.С., Жариков Е.В. (2005) Экспериментальное определение, кристаллохимический и термодинамический анализ коэффициентов распределения примесей между кристаллом и расплавом форстерита Mg₂SiO₄// Неорган. материалы, Т.41. № 6. с. 720–732.

Еремин Н.Н. (1996) Теоретическое моделирование и прецизионные экспериментальные исследования оксидов и силикатов олова и титана: Дис. ... канд. хим. наук, М.: ГЕОХИ РАН, 146 с.

Еремин Н.Н., Громалова Н.А., Урусов В.С. (2009) Атомистическое моделирование и предсказание структуры, энергетики точечных дефектов, термодинамических и упругих свойств простых и сложных оксидов бериллия // Физика и химия стекла, Т. 35, №6, с. 812–819.

Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. (2008) Выбор сверхъячейки с оптимальной атомной конфигурацией при моделировании неупорядоченных твердых растворов // Физика и химия стекла, Т. 34, №1, с. 9–18.

Еремин Н.Н., Игнатьев В.Д., Урусов В.С. (2001) Компьютерное моделирование дефектов в структуре измененного ильменита // Вестник МГУ, сер.4, Геология, №6, с. 25–28.

Еремин Н.Н., Русаков В.С., Урусов В.С., Храмов Д.А. (1997) Моделирование структуры и сверхтонких взаимодействий в железосодержащем диоксиде олова // Международная конференция «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов». Казань, тезисы докладов, с. 163–164.

Еремин Н.Н., Русаков В.С., Храмов Д.А., Урусов В.С (1996) Градиенты электрического поля и мессбауэровское изучение малаяита CaSnSiO₄O (тезисы на англ. языке) // 3-е Европейское совещание по спектроскопическим методам в минералогии, Киев, сборник тезисов, с. 20.

Еремин Н.Н., Русаков В.С., Храмов Д.А., Урусов В.С. (1993) Градиенты электрических полей на ядрах ¹¹⁹Sn в оксидах со структурой рутила // Тезисы 5-го Международного совещания по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. Дубна, с. 113.

Еремин Н.Н., Суханов М.В., Петьков В.И., Урусов В.С. (2004) Межатомные потенциалы для структурного моделирования двойных ортофосфатов циркония и щелочных элементов // Доклады РАН, Т. 396, №4, с. 496–499. *Еремин Н.Н., Талис Р.А. Урусов В.С.* (2008) Компьютерное моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности бинарных оксидных твердых растворов замещения системы корунд—эсколаит—гематит // Кристаллография, Т. 53, №5, с. 802–810.

Еремин Н.Н., Урусов В.С, Русаков В.С, Якубович О.В. (2002) Прецизионные рентгеновские, мессбауэровские исследования и компьютерное моделирование малаяита CaSnOSiO₄ // Кристаллография, Т.47, №5, с. 825–833.

Еремин Н.Н., Урусов В.С. (1999) Компьютерное моделирование структуры и свойств кристаллов – современные достижения и возможности // «Проблемы кристаллологии». М.: ГЕОС, с. 228–266.

Еремин Н.Н., Урусов В.С., Леонюк Л.И. (1999) Подгонка межатомных потенциалов для структурного моделирования купратов щелочноземельных металлов (тезисы на англ. языке) // Материалы 18-го Конгресса международного союза кристаллографов, Глазго, сборник тезисов, тезис № PS-13.02.005, с. 259.

Еремин Н.Н., Урусов В.С., Талис Р.А. (2007) Компьютерное атомистическое моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности твердых растворов корунд–эсколаит, корунд–гематит, гематит–эсколаит // Международная конференция «Спектроскопия и кристаллохимия минералов», Екатеринбург, сборник тезисов, с. 106–107.

Еремин Н.Н., Храмов Д.А., Глазкова М.А., Русаков В.С., Петрова Т.Г., Урусов В.С. (1998) Моделирование локальных искажений структуры оловосодержащего ферриильменита $Fe_{1x}^{2+}Fe_x^{3+}Ti_{1,y}Sn_yO_3$ // Национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка, тезисы докладов, с. 112.

Еремина Т. А., Еремин Н.Н., Фурманова Н.Г., Кузнецов В.А., Охрименко Т.М., Урусов В.С. (2001) Моделирование дефектной области в кристаллах КDP с примесью ионов двухвалентного железа. Сравнение дефектов, создаваемых двухи трехвалентными металлами // Кристаллография, Т. 46, №1, с. 82–87.

Еремина Т. А., Кузнецов В.А., Охрименко Т. М., Фурманова Н.Г. (1996) О механизме вхождения примесей в кристаллы группы KDP // Кристаллография, Т. 41, №4, с. 717–721.

Еремина Т. А., Кузнецов В.А., Охрименко Т. М., Фурманова Н.Г., Еремин Н.Н., Урусов В.С. (1998) Моделирование дефектной области в кристаллах КDP с примесью трехвалентного железа // Кристаллография, Т. 43, №5, с. 906–911.

Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев Ш.П. (1983) Свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 392 с.

Жданов Г.С., Хунджуа А.Г. (1988) Лекции по физике твердого тела: принципы строения, реальная структура, фазовые превращения. М.: Изд-во МГУ, 231 с.

Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Еремин Н.Н., Урусов В.С. (2009) Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон-коффинит по данным полуэмпирического атомистического моделирования // Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 156. С. 303–311.

Зейти Ф. (1949) Современная теория твердого тела. Пер. с англ. М.-Л.: ГИТТИ, 720 с.

Иванов Ю.В. (1998) Применение мультипольной модели и топологического анализа электронной плотности к исследованию химической связи и свойств силикатов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 136 с.

Игнатьев В.Д. (1999) Твердофазный механизм лейкоксенизации ильменита // Литология и полезные ископаемые. № 2. С. 213–218.

Игнатьев В.Д., Еремин Н.Н. (1999) Теоретическое моделирование дефектов в структуре ильменита // Вестник Института геологии (РАН, Уральское отд. Коми научный центр), №10, с. 3–7.

Идье В., Драйард Д., Джеймс Ф., Рус М., Садуле Б. (1976) Статистические методы в экспериментальной физике. М.: Атомиздат, 336 с.

Инденбом В.Л. (1960) Физический энциклопедический словарь, Т. 1. М.: Советская энциклопедия, с. 583.

Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев В.Л. (1986) Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 272 с.

Китайгородский А.И. (1971) Молекулярные кристаллы. М.: Изд-во АН СССР, 424 с.

Козлов Ю.С. (2003) АлександриТ. М.: Наука, 74 с.

Козман У. (1960) Введение в квантовую механику. Пер. с англ. М.: ИЛ, 560 с. Колупаева С.В., Еремин Н.Н., Горяева А.М. (2011) Локальная структура в системе бромеллит-цинкит по данным атомистического моделирования // Сборник тезисов III Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Миасс, с. 179–180.

Кондратьев В.Н., (ред.) (1962) Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 170 с.

Кузнецов В.А., Еремина Т. А., Еремин Н.Н., Охрименко Т. М., Фурманова Н.Г., Ефремова Е.П. (2000) Структурный механизм влияния примесей на кинетику роста кристаллов. Кристаллохимический аспект // Кристаллография, Т. 45, №6, с. 1120–1125.

Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. (1954) Механика сплошных сред. М.: Физматгиз, 796 с.

Лебедев А.И., Мичурин А.В., Случинская И.А., Демин В.Н., Манро И. (2000) Структура и электрические свойства твердых растворов $InTe_{1-x}Se_x$ и $In_{1-x}Ga_x$ Те // Кристаллография, Т. 45, №4, с. 611–616.

Лебедев А.И., Случинская И.А., Манро И. (2002) Исследование локальной структуры твердого раствора Pb_xSn_{1-x}S методом EXAFS-спектроскопии // Физика твердого тела, Т. 44, №9, с. 1568–1572.

Макурин Ю.Н., Софронов А.А., Кийко В.С., Емельянова Ю.В., Ивановский А.Л. (2002) Электронное строение и химическая связь в вюртцитоподобном монооксиде бериллия // Журн. структурной химии, Т. 43, № 3, с. 557–560.

Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. (1965) Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 384 с.

Най Дж. (1960) Физические свойства кристаллов. Пер. с англ. М.: Изд-во ИЛ, 385 с.

Ньютон Р.К. (1992) Термодинамический анализ фазовых равновесий в простых минеральных системах // Термодинамическое моделирование в геологии, М.: Мир, с. 12–47.

Петрова Т. Г. (2004) Компьютерное моделирование локальной структуры и свойств бинарных оксидных твердых растворов со структурой типа хлористого натрия: Дис. ... канд. хим. наук, М.: МГУ, 112 с.

Петьков В.И., Орлова А.И. (2003) Кристаллохимический подход к предсказанию теплового расширения соединений семейства NZP // Неорганические материалы, Т. 39, № 10, с. 1174–1188.

Петьков В.И., Орлова А.И., Егорькова О.В. (1996) О существовании фаз со структурой NaZr₂(PO₄)₃ в сериях двойных ортофосфатов с различным отношением щелочной элемент/цирконий // Журн. структурной химии, Т. 37, №6, с. 1104–1113.

Полинг Л. (1947) Природа химической связи. Пер. с англ. М.: Госхимиздат 440 с. Предводителев А.А., Тяпунина Н.А., Зиненкова Г.М., Бушуева Г.В. (1986) // Физика кристаллов с дефектами. М.: Изд-во МГУ, 240 с.

*Ридер Р.Дж. (*Ред.) (1987) Карбонаты. Минералогия и химия. Пер. с англ. М.: Мир, 496 с.

Русаков В.С. (2000) Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, ИЯФ НЯЦ РК, ISBN 9965-9111-2-6, 431с.

Русаков В.С., Храмов Д.А (1991) Проблема выбора величины квадрупольного момента ядра 57Fe в мессбауэровской спектроскопии // IV Совещание по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий, Ужгород, сборник тезисов, с. 128.

Рыжков М.В., Ивановский А.Л., Поротников А.В., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. (2008) Электронное строение примесного центра урана в цирконе // Журн. структурной химии, Т. 49, № 2, с. 215–220.

Саксена С. (1975) Термодинамика породообразующих минералов. М.: Мир, 205 с.

Свелин Р.А. (1968) Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 419 с.

Семин Е.Г., Зубенко Л.В., Зубенко В.П., Манаков В.М. (1976) Исследование механизма и кинетики образования хризоберилла // Журн. неорганической химии, Т. 21, №1, с. 273–277.

Соболь Н.М. (1968) Метод Монте-Карло. М.: Наука, 64 с.

Софронов А.А., Горбунова М.А., Макурин Ю.Н., Кийко В.С., Ивановский А.Л. (2006) Собственные точечные дефекты и электронно-энергетические характеристики гексагонального моноксида бериллия // Журн. структурной химии, Т. 47, № 4, с. 773–775.

Суворов С.А., Семин Е.Г., Гусаров В.В. (1986) Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов. Л.: ЛГУ, 140 с.

Суриков В.В. (1981) Природа теплоты смешения в системе SrO – BaO // Геохимия, Т. 9, с. 1318–1328.

Урусов В.С. (1971) Расчеты термодинамических свойств существенно ионных твердых растворов замещения (изоморфных смесей) // Проблемы изоморфных замещений атомов в кристаллах. М.: Наука, с. 62–164.

Урусов В.С. (1975) Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 335с.

Урусов В.С. (1977) Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 230 с.

Урусов В.С. (1987) Теоретическая кристаллохимия М.: Изд-во МГУ, 275 с.

Урусов В.С. (1992) Средняя структура, локальные деформации и неаддитивность твердых растворов замещения // Структурная кристаллография М.: Наука, с. 59–80.

Урусов В.С. (1994) Концепция орбитальных электроотрицательностей и ее место в энергетической кристаллохимии // Журн. структурной химии, Т. 35, №1, с. 111–127.

Урусов В.С., Гречановский А.Е., Еремин Н.Н. (2011) Радиационная устойчивость циркона ZrSiO₄ по данным компьютерного моделирования // Геология рудных месторождений, в печати.

Урусов В.С., Дубровинская Н.А., Дубровинский Л.С. (1990) Конструирование вероятных кристаллических структур минералов. М.: Изд-во МГУ, 129 с.

Урусов В.С., Дубровинский Л.С. (1985) Теоретическое моделирование кристаллических структур минералов // Вестник МГУ, сер. Геология, №5, с. 8–28.

Урусов В.С., Дубровинский Л.С. (1989) ЭВМ-моделирование структуры и свойств минералов. М.: МГУ, 200 с.

Урусов В.С., Дубровинский Л.С., Вассерман Е.А., Еремин Н.Н. (1994) Моделирование структуры и упругих свойств оксидов типа рутила методом минимизации энергии межатомного взаимодействия // Кристаллография, Т. 39, №3, с. 446–456.

Урусов В.С., Дудникова В.Б., Жариков Е.В. (2006) Кристаллохимический и энергетический анализ коэффициентов распределения примесей при кристаллизации из расплава (на примере оливина) // Геохимия, № 1, с. 23–37.

Урусов В.С., Дудникова В.Б. (1985) Полуэмпирическое приближение для энергии атомизации кристаллов галогенидов двухвалентных металлов // Теор. и эксп. химия, Т. 6, с. 708–713.

Урусов В.С., Дудникова В.Б. (2011) Моделирование структуры, свойств и точечных дефектов форстерита в ионно-ковалентном приближении // Геохимия, №10, с. 1097–1105.

Урусов В.С., Еремин Н.Н., Петрова Т. Г., Талис Р.А. (2006) Компьютерное моделирование структуры и свойств бинарных оксидных твердых растворов со структурой корунда // 4-я Национальная кристаллохимическая конференция, Черноголовка, сборник тезисов, с. 238.

Урусов В.С., Еремин Н.Н., Оганов А.Р. (1997) Компьютерное моделирование структуры, свойств и устойчивости модификаций Al₂SiO₅. Ионное приближение // Международная конференция «Spectroscopy, X-ray and crystal chemistry of minerals» Казань, сборник тезисов, стр. 21–22.

Урусов В.С., Кантор И.Ю. (2002) Компьютерное моделирование упорядочения в твердых растворах периклаз MgO – вюстит FeO // Известия РАН. Серия физическая, Т. 66, №6, с. 876–880.

Урусов В.С., Леоненко Е.В., Петрова Т. Г., Еремин Н.Н. (2007) Компьютерное моделирование локальной структуры, свойств и стабильности твердого раствора галит NaCl – сильвин KCl // Вестник Московского университета. Сер. 4 Геология, №2, с. 58–63.

Урусов В.С., Надежина Т. Н. (2006) Пустые и редкие пространственные группы в структурной минералогии // Вестник Московского университета Сер. 4 Геология, №5, с. 52–59.

Урусов В.С., Надежина Т. Н. (2009) Частотное распределение и «селекция» пространственных групп в неорганической кристаллохимии // Журн. структурной химии, Т. 50. Приложение, с. 26–43.

Урусов В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н. (1998) Компьютерное моделирование структуры, свойств и устойчивости модификаций Al₂SiO₅. І. Ионное приближение // Геохимия, Т. 5, с. 456–474.

Урусов В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н. (1998) Теоретическое изучение кристаллической структуры, упругих свойств и α - β превращения кварца // Национальная кристаллохимическая конференция, Черноголовка, сборник тезисов, с. 140.

Урусов В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н. (1999) Моделирование структуры и свойств оксидных кристаллов методом минимизации энергии атомизации // Кристаллография, Т. 44, №3, с. 396–405.

Урусов В.С., Орлов И.П. (1999) Современное состояние и возможности модели валентности связи в неорганической кристаллохимии // Кристалло-графия, Т. 44, №4, с. 736–760.

Урусов В.С., Петрова Т. Г., Еремин Н.Н. (2002) Компьютерное моделирование свойств твердых растворов MgO–CaO с учетом ближнего порядка // Доклады РАН, Т. 387, №2, с. 191–195.

Урусов В.С., Петрова Т. Г., Еремин Н.Н. (2003) Моделирование локальной структуры и свойств твердых растворов CaO–SrO и SrO–BaO // Доклады РАН, Т. 392, №1, с. 1–6.

Урусов В.С., Петрова Т. Г., Ерёмин Н.Н. (2008) Компьютерное моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности твердых растворов оксидов щелочноземельных металлов // Кристаллография, Т. 53, №6, с. 1086–1095.

Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. (1997) Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 500 с.

Фёдоров Ф.И. (1965) Теория упругих волн в кристаллах». М., Наука, 386 с.

Хантингтон Г. (1961) Упругие постоянные кристаллов // Успехи физических наук, Т. 24, с. 461.

Харрисон У. (1983) Электронная структура и свойства твердых тел: физика химической связи (в 2 томах). М.: Мир.

Хачатурян А.Г. (1974) Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 384 с.

Ходаковский И.Л., Барт А., Семенов Ю.В., Клинцова А.П., Волосов А.Г., Жданов В.М., Турдакин В.А., Барсукова М.Л. (1982) Термодинамические свойства малаяита CaSnO[SiO4] и условия его образования в природе // Геохимия, Т. 9, с. 1298–1306.

Храмов Д.А., Русаков В.С., Еремин Н.Н., Урусов В.С. (1994) Градиенты электрических полей на ядрах Sn и Ti в оксидах со структурой рутила // Известия РАН, сер. физическая. Т. 58, №4, с. 30–34.

Цирельсон В.Г. (1993) Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах // Итоги науки и техники. Кристаллохимия, Т. 27, М.: ВИНИТИ, 268 с.

Цирельсон В.Г., Стрельцов В.А., Макаров Е.Ф., Озеров Р.П. (1987) Расчет градиента электрического поля в кристаллах по рентгеновским дифракционным данным // Журн. эксп. и теор. физики, Т. 92, с. 1894–1902.

Чаркин О.П. (1980) Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. М.: Наука, 278 с.

Чухров Ф.В., (ред.) (1972) Минералы. Справочник; Т. 3, Вып.1. М.: Наука, 352 с.

Шеин И.Р., Кийко В.С., Макурин Ю.Н., Горбунова М.А., Ивановский А.Л. (2007) Упругие параметры моно- и поликристаллических вюрцитоподобных ВеО и ZnO: ab initio расчеты // Физика твердого тела, Т. 49, №6, с. 1015–1020.

Щапова Ю.В., Юрьева Э.И., Рыжков М.В., Ивановский А.Л., Быков В.Н., Вотяков С.Л. (2000) Квантово-химические расчеты в минералогии: моделирование электронного строения и параметров мессбауэровских спектров. Миасс: Изд-во Института минералогии УрО РАН, 100 с.

Abrikosov I.A., Simak S.I., Johansson B. Ruban A.V., Skriver H.L. (1997) Locally self-consistent Green's function approach to the electronic structure problem // Phys. Rev. B, V.56, № 15, pp. 9319–9334.

Abs-Wurmbach I., Langer K. (1975) Synthetic Mn^{3+} -kyanite and viridine, $(Al_2, Mn_x^{3+})SiO_5$, in the system Al_2O_3 -MnO-MnO₂-SiO₂ // Contrib. Mineral. Petrol., V.49, No1, pp. 21–38.

Adams D.M., Leonard S., Russel D.R., Cernik R.J. (1991) X-ray diffraction study of Hafnia under high pressure using synchrotron radiation // J. Phys. Chem. Solids, V.52, pp. 1181–1186.

Agoshkov V.M., Kieffer S.W., McMillan P.F. (1994) Lattice dynamics and thermodynamic properties of minerals // Advanced mineralogy, Ed. Marfunin A.S. V.1, Berlin: Springer-Verlag, pp. 419–430. Ahmed-Zaid I., Madon M. (1991) A high-pressure form of Al_2SiO_5 as a possible host of aluminium in the lower mantle // Nature, V.353, No6343, pp. 426–428.

Ahmed-Zaid I., Madon M. (1995) Electron microscopy of high-pressure phases sinthesized from natural garnets in a diamond anvil cell: Implications for the mineralogy of the lower mantle // Earth Planet. Sci. Lett., V.129, №1–4, pp. 233–247.

Ahrens T.J., (Ed.) (1995) Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants. Washington: AGU Reference. Shelf 2, 354 p.

Ahtee M., Inkinen O. (1970) Critical solution temperatures of binary alkali halide solutions // Ann. Acad. Sci. Fenn. A, V.I, №355.

Alberts H.L., Boeyens J.C.A. (1976) The elastic constants and distance dependence of the magnetic interactions of Cr_2O_3 // J. Mag. Magn. Mater. V.2, pp. 327–333.

Aldebert P., Traverse J.-P. (1985) Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature // J. Am. Ceram. Soc., V. 68, №1, pp. 34–40.

Alexander J.B., Flinter B.H. (1965) A note of varlamoffite and associated minerals from the Batang Pedang district, Rerak, Malaya, Malaysia // Miner. Mag., V.35, pp. 622–627.

Allan N.L., Barrera G.B., Lavrentiev M.Y., Todorov I.T., Purton J.A. Ab initio calculation of phase diagrams of ceramics and minerals (2001) // J. Mater. Chem. V.11, pp. 63–68.

Allan N.L., Catlow C.R.A., Colbourn E.A. (1990) // Chemistry in Britain, V.26, №11, pp. 1079–1082.

Allan N.L., Mackrodt W.C. (1993) Simulation studies of structural and defect properties of high temperature superconducting materials // Advances in solid state Chemistry V.3, pp. 221–269.

Allen L.C. (1989) Electronegativity is the one electron energy of the valence-shell electrons in ground state free atoms // J. Amer. Chem. Soc. V.111, 9003–9014.

Allen M.P., Tildesley D.J. (1989) Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 385 p.

Allinger N.L., Zhou X.F., Bergsma J. (1994) Molecular mechanics parameters // J. Mol. Struct. (Theochem.), V.118, pp. 69–83.

Anderson D.L. (2007) New theory of the Earth. Cambridge: University Press, 384 pp.

Anderson O.L., Isaak D.G. (1995) Minerals physics and crystallography. A Hand Book of Physical Constants. American Geophysical Unipon. Shelf 2. V.64.

Antipin M.Iu., Tsirelson V.G., Flugge M.P., Gerr R.G., Struchkov Iu.T., Ozerov R.P. (1985) <u>WWW-МИНКРИСТ, Гематит-1920</u> // Доклады Академии наук СССР, Т. 281, с. 845–857.

Artioli G., Rinaldi R., Ståhl K., Zanazzi P.F. (1993) Structure refinements of beryl by single-crystal neutron and X-ray diffraction // Amer. Miner. V.78, pp. 762–768.

Axilrod P.M., Teller E. (1943) Interaction of the Van-der-Waals type between three atoms // J. Chem. Phys. V.11, pp. 299–300.

Azough F., Freer R., Wright K., Jackson R. (1998) A computer simulation study of point defects in diopside and the self-diffusion of Mg and Ca by a vacancy mechanism // Miner. Mag. V.62, N_{2} 5, pp. 599–606.

Bader R.F.W., Anderson S.G., Duke A.J. (1979) Quantum topology of molecular charge distribution // J. Amer. Chem. Soc. V.101, pp. 1389–1395.

Bader R.F.W., Nguyendang T.T., Tal Y. (1981) A topological theory of molecular-structure // Rep. Prog. Phys. V.44, pp. 893–948.

Balzarotti A., Motta N., Kisiel A., Zimnal-Starnawska M., Czyyk M.T., Podgorny M. (1985) Model of the local structure of random ternary alloys: Experiment versus theory // Phys. Rev. B31, №12, pp. 7526–7539.

Barett W.T., Wallace W.E. (1954) Studies of NaCl–KCl solid solutions. I. Heats of formation, lattice spacings, densities, Shottky defects and mutual solibulities // J. Amer. Chem. Soc. V.76, pp. 366–369.

Barlow S., Rohl A.L., Shi S.G., Freeman C.M., O'Hare D. (1996) Molecular mechanics study of oligomeric models for poly (ferro cenylsilanes) using the extensible systematic forcefield (ESFF) // J. Amer. Chem. Soc. V.118, pp. 7578–7592.

Barry W.R., Troup G.J. (1970) EPR of Fe^{3+} ions in chrysoberyl // Phys. Stat. Sol. V.38, pp. 229–234.

Baur W.H. (1977) Computer Simulation of Crystal Structures // Phys. Chem. Miner. V.2, pp. 3–20.

Béjina F., Blanchard M., Wright K., Price G.D. (2009) A computer simulation study of the effect of pressure on Mg diffusion in forsterite // Phys. Earth Planet. Inter. V.172, pp. 13–19.

Belokoneva E.L. (1999) Electron density and traditional structural chemistry of silicates // Russian Chemical Reviews, V.68, №4, pp. 299–316.

Bertram U.C., Heine V., Jones I.L., Price G.D. (1990) A new approach to simulating disorder in crystals // Phys. Chem. Miner. V.17, №4, pp. 326–333.

Birle J.D., Ehlers E.G. (1969) High-pressure phase of Al₂GeO₅ //Journ. Amer. Ceram. Soc. V.52, №5, pp. 287–288.

Blatov V.A., Serezhkin V.N. (1997) Order and topology in systems with many particles // Acta Cryst. A53, pp. 144–160.

Bohlen S.R., Montano A., Kerrick D.M. (1991) Precise determinations of the equilibria kyanite – sillimanite and kyanite–andalusite and a revised triple point for Al₂SiO₅ polymorphs // Amer. Miner. V.76, N23/4, pp. 677–680.

Born M., Lande A. (1918) Verhandl. Deut. Physic. Ges. V.20, p. 210.

Born M., Mayer J.E. (1932) Zur Gittertheorie der Ionenkristalle // Z. Physik, V.75, pp. 1–18.

Borsa F., Barns R.G. (1964) Sign of the conduction electron contribution to the electric field gradient in metals // Phys. Rev. Lett. V.12, pp. 281–284.

Boyce J.B., Mikkelsen J.C. (1985) Local structure of ionic solid solutions extended x-ray absorption fine-structure study // Phys. Rev. B31, N 10, pp. 6903-6905.

Bragg W.L., Williams R.J. (1934–1935) // Proc. Royal. Soc. A145, pp. 699–730; A151, pp. 540–566; A152, pp. 231–247.

Bragg W L., Wes. J. (1926) The structure of beryl // Proc. Royal. Soc. A3, pp. 691-714.

Brodholt J. (1997) Ab initio calculations on point defects in forsterite (Mg_2SiO_4) and implications for diffusion and creep // Amer. Mineralogist. V.82, pp. 1049–1053.

Brooks B.R., Bruccoleri R.E., Olfson B.D., States D.J., Swaminathan S., Karplus M. (1983) CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations // J. Comp. Chem. V.4, pp. 187–217.

Brown A.S., Spackman M.A. (1991) A model study of k-refinement procedure for fitting vslence electron densities // Acta Cryst. A47, pp. 21–29.

Brown I.D. (1977) Predicting Bond lengths in inorganic crystals // Acta Cryst. B33, pp. 1305–1310.

Brown I.D. (1987) Recent developments in the bond valence model of inorganic bonding // Phys. Chem. Minerals, V.15, №1, pp. 30–34.

Bukin G.V., Matrosov V.N., Orekhova V.P., Remigailo Yu.L., Sevastyanov B.K., Syomin E.G., Solntsev V.P., Tsvetkov E.G. (1981) Growth of alexandrite crystals and investigation of their properties // J. Cryst. Growth. V.52, pp. 537–541.

Bunk A.J.H., Tichelaar G.W. (1953) Investigations in the system NaCl-KCl // Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. V.56, Sec. B, pp. 375–384.

Burgi H.B., Dunitz J.D. (1987) Fractional bonds: relations among their lengths, strengths and stretching force constants // J. Amer. Chem. Soc. V.109, pp. 2924–2926.

Burnham C.W. (1963) Refinement of the crystal structure of sillimanite // Z. Krist. Bd.118, pp. 127–148; Refinement of the crystal structure of kyanite // Z. Krist. Bd.118, pp. 337–360.

Burnham C.W. (1985) Mineral structure energetics and modeling using the ionic approximation // Mineralogical Society of America, Reviews in mineralogy, V.14, pp. 347–388.

Burnham C.W. (1990) The ionic model: perceptions and realities in mineralogy // Amer. Miner. V.75, № 5/6, pp. 443–463.

Burnham C.W., Buerger M.J. (1961) Refinement of the crystal structure of andalusite // Z. Krist. Bd.115, pp. 269–290.

Bush T.S., Catlow C.R.A., Battle P.D. (1995) Evolutionary programming techniques for predicting inorganic crystal-structures // J. Mater. Chem. V.5, pp. 1269–1272.

Bush T.S., Gale J.D., Catlow C.R.A., Battle P.D. (1994) Self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides // J. Mater. Chem. V.4, pp. 831–837.

Busing W.R. (1970) Intermolecular forces and packing in crystals // Trans. Amer. Crystallogr. Assoc. V.6, pp. 57–72.

Busing W.R. (1981) Wmin, a computer program to model molecules and crystals in terms of potential energy functions // Technical Report ORNL-5747, Oak Ridge National Laboratory. *Cai J., Ye Y.Y.* (1996) Simple analytical embedded-atom-potential model including a longrange force for fcc metals and their alloys // Phys. Rev. B54, pp. 8398–8410.

Catlow C.R.A. (1977) Point defect and electronic properties of uranium dioxide // Proc. Royal Soc. London A353, pp. 533–561.

Catlow C.R.A. (1986) Computer modeling of materials // Comput. Aid. Mol. Des. 3-rd European Seminar, London, IX, pp. 1–10.

Catlow C.R.A., Cormack A.N., Theobald F. (1984) Structure prediction of transitionmetal oxides using energy-minimization techniques // Acta Cryst. B40, pp. 195–200.

Catlow C.R.A., Bell R.G., Gale J.D. (1994) Computer modelling as a technique in materials chemistry // Journal of Materials Chem.V.4, №6, pp. 781–792.

Catlow C.R.A., Gale J.D., Grimes R.W. (1993) Recent computational studies in solid state chemistry // J. Solid State Chem. V.106, pp. 13–26.

Catlow C.R.A., James R., Mackrodt W.C., Stewart R.F. (1982) Defect energetics in α-Al₂O₄ and rutile TiO₂ // Phys. Rev. B25, pp. 1006–1026.

Catlow C.R.A., Mackrodt W.C. (Ed.) (1982) Computer simulation of solids // Lecture Notes in Physics, V.166, Berlin: Springer-Verlag, 320 p.

Catlow C.R.A., Norgett M.J. (1976) Lattice structure and stability of ionic materials // UK AEA Report AERE M2936.

Catlow C.R.A., Price G.D. (1990) Computer modelling of solid-state inorganic materials // Nature V.347, № 6290, pp. 243-248.

Catlow C.R.A., Stoneham A.M. (1983) Ionicity in solids // J. Phys. C16, pp. 4321-4338.

Catlow C.R.A., Thomas J.M., Freeman C.M., Wright P.A., Bell R.G. (1993) Simulating and predicting crystal structures // Proc. Royal Soc. London A442, №1914, pp. 85–96.

Catlow C.R.A., Tomlinson S.M., Islam M.S., Leslie M. (1988) Hole-pairing mechanisms in La_2CuO_4 // J. Phys. C21, L1085.

Catti M. (1981) The lattice energy of forsterite. Charge distribution and formation enthalpy of the SiO₄⁴⁻ ion // Phys. Chem. Miner. V.7, pp. 20–25.

Catti M. (1986) Theoretical computation of physical properties of mantle minerals // Advances in Physical Geochemistry. V.6: Geochemistry and physics of terrestrial planets. Ed. S. Saxena, N.Y., pp. 224–250.

Catti M., Sandrone G., Valerio G., Dovesi R. (1996) Electronic, magnetic and crystal structure of Cr_2O_3 by theoretical methods // J. Phys. Chem. Solids, V.57, pp. 1735–1741.

Chatterjee N. D., Leistner H., Terhart L., Abraham K., Klaska R. (1982) Thermodynamic mixing properties of corundum–eskolaite, α -(Al,Cr⁺³)₂O₃, crystalline solutions at high temperatures and pressures // Amer. Miner. V.67, pp. 725–735.

Cho E., Han S., Ahn H.-S., Lee K.-R., Kim S.K., Hwang C.S. (2006) First-principles study of point defects in rutile TiO_{2-x} // Phys. Rev. B73, pp. 193202(1–4).

Chopelas A. (1990) Thermal properties of forsterite at mantle pressures derived from vibrational spectroscopy // Phys. Chem. Minerals V.17, pp. 149–156.

Cohen R.E., Boyer L.L., Mehl M.J. (1987) Theoretical studies of charge relaxation effects on the statics and dynamics of oxides // Phys. Chem. Miner. V.14, pp. 294–302.

Cox D.E., Moodenbaugh A.R., Sleight A.W., Chen H.Y. (1980) // Natl. Bur. Stand. (US) Spec. Publ. V.567, pp. 189–201.

Crocombette J.-P. (1999) Theoretical study of point defects in crystalline zircon // Phys. Chem. Miner. V.27, №2, pp. 138–143.

De Leeuw N.H., Harris D.J., Lawrence P.J., Parker S.C. (1999) Atomistic simulation of mineral surfaces and interfaces // In Microscopic Properties and Processes in Minerals. Kluwer Academic, eds. Wright K. and Catlow C.R.A., pp. 629–653.

De Leeuw N.H., Parker S.C. (1997) Atomistic simulation of the effect of molecular adsorption of water on the surface structure and energies of calcite surfaces // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, V.93, pp. 467–475.

Desclaux J.P. (1973) Relativistic expectation values for atoms with Z=1 to Z=120 // Atomic data and nuclear data tables, V.12, pp. 311–406.

Devanathan R., Corrales L.R., Weber W.J., Chartier A., Meis C. (2004) Molecular dynamics simulation of disordered zircon // Phys. Rev. B. V.69, pp. 064115.

Dick B.G., Das T.P. (1962) Theory of alkali halide solid solutions // J. Appl. Phys. V.33, № 9, pp. 2815–2820.

Dick B.G., Overhauser A.W. (1958) Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals // Phys. Rev. V.112, pp. 90–103.

Dienis G.J., Welch D.O., Fisher C.R., Hatcher R.D., Lazareth O., Samberg M. (1975) Shell-model calculation of some point-defect properties in α -Al₂O₃ // Phys. Rev. B11, pp. 3060–3070.

Dollase W.A. (1980) Optimum distance model of relaxation around substitutional defects // Phys. Chem. Miner. V.6, pp. 295–304.

Dollase W.A. (1987) Distributions of interatomic distances in solid solutions of the NaCl type // Z. Kristallogr. V.179, pp. 215–231.

Donaldson J.D., Puxley D.C., Tricker M.J. (1972) The lattice contribution to the electric field gradient in tin(II) materials // Inorg. Nucl. Chem. Lett. V.8, pp. 845–848.

Donnay J.D.H., Harker D. (1937) A new law of crystal morphology extending the law of bravais // Amer. Miner. V.22, pp. 446–467.

Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Causa M., Harrison M.M., Orlando R., Apra E. (1996) CRYSTAL95 User's Manual // University of Turin (Italy), CCLRC Daresbury Laboratory (UK).

Downs J.W., Gibbs G.V. (1987) An exploratory examination of the electron density and electrostatic potential of phenakite // Amer. Miner. V.72, pp. 769–777.

Duhlev R. (1994) $Rb_3Ti_2(TiO)(PO_4)_3P_2O_7$: A new non-centrosymmetric titanyl phosphate // Acta Cryst. C50, pp. 1525–1527.

Durham G.S., Hawkins J.A. (1951) Solid solutions of the alkali halides. II. The theoretical calculation of lattice constants, heats of mixing, and distributions between solid and aqueous phases // J. Chem. Phys. V.19, pp. 149–156.

Durovic S., Davidova S. (1962) Refined atomic coordinates for the sillimanite structure // Acta Cryst. V.15, №9/10, p. 1051.

Eckold G., Stein-Arsic M., Weber H.J. (1987) Unisoft – a program package for lattice dynamical calculations // J. Appl. Cryst. V.20, pp. 134–139.

Eppler R.A. (1976) Lattice parameters of tin sphene // J. Amer. Ceram. Soc. V.59, $N_{2}9-10$, p. 455.

Eremin N.N., Leonyuk L.I., Urusov V.S. (1999) Interatomic potential fitting for structure modelling of alkaline-earth cuprates // 18-th IUC meeting Glasgow, Abstract book, Abstract № PS-13.02.005.

Eremin N.N., Leonyuk L.I., Urusov V.S. (2001) Interatomic potentials for structure simulation of alkaline-earth cuprates // J. Solid State Chem. V.158, pp. 162–167.

Eremina T.A., Kuznetsov V.A., Eremin N.N., Okhrimenko T.M., Furmanova N.G., Efremova E.P., Rak M. (2005) On the mechanism of impurity influence on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals - II: experimental study of influence of bivalent and trivalent impurity ions on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals // Journal of Crystal Growth, V.273, pp. 586–593.

Essmann U., Perera L., Berkowitz M.L., Darden T., Lee H., Pedersen L.G. (1995) A smooth particle mesh Ewald method // J. Chem. Phys. V.103, pp. 8577–8595.

Evans R.S., Huheey G.E. (1970) Electronegativity, acids and bases-III; Calculation of energies of some hard and soft acid-base interactions // J. Inorg. Nucl. Chem. V.32, pp. 373–383.

Every A.G., McCurdy A.K. (1992) Second and higher order elastic constants // Landolt-Börnstein, New Series III/29, ed. by Nelson D.F. Springer, Berlin, Heidelberg, 743 p.

Evjen H.M (1932) On the stability of certain heteropolar crystals // Phys Rev. V.39, pp. 675-687.

Ewald P.P. (1921) Die Berechnung optischer und elektrostatisher Gitterpotentiale // Ann. Physik, V.64, pp. 253–287.

Fadda G., Colombo L., Zanzotto G. (2009) First-principles study of the structural and elastic properties of zirconia // Phys. Rev. B, V. 79, pp. 214102 (1–13).

Fancher D.L., Barch G.R. (1971) Lattice theory of alkali solid solutions. III. Pressure dependence of solid solubility and spinodal decomposition // J. Phys. Chem. Solids, V.32, pp. 1303–1313.

Feenstra A., Sämann S., Wunder B. (2005) An Experimental Study of Fe–Al Solubility in the System Corundum–Hematite up to 40 kbar and 1300°C // Journal of Petrology V.46, №9, pp. 1881–1892.

Ferreira R.J. (1964) A zeroth-order approximation for bond energies, hybridization states and bond ionicites // J. Phys. Chem. V.68, pp. 2240–2248.

Finger L., Hazen R.M. (1980) Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₄, Cr₂O₅ and V₂O₅ to 50 kbars // J. Appl. Phys. V.51, pp. 5362–5367.

Fleming S.D., Rohl A.L., Parker S.C., Parkinson G.M. et al. (2001) Atomistic modeling of gibbsite: cation incorporation // J. Phys. Chem. B. V.105, pp. 5099–5105.

Fletcher R., Powell M.J.D. (1964) A rapidly convergent descent method for minimization // Comput. J., V.6, pp. 163–168.

Flidlider G.V., Kovtunenko T.V., Kiseleva E.V., Bundel A.A. (1966) // Russian Journal of Physical Chemistry A, V.40, №10, pp. 1329–1331.

Foster A.S., Lopez Gejo F., Shluger A.L., Nieminen R.M. (2002) Vacancy and interstitial defects in hafnia // Phys. Rev. B., V.65, pp. 174117 (1–13).

Freeman C.M., Catlow C.R.A. (1990) A computer modeling study of defect and dopant states in SnO₂ // J. Solid State Chem. V.85, №1, pp. 65–75.

Gale J.D. (1992–1994) General Utility Lattice Program (GULP) User manual. London: Royal Institution and Imperial College.

Gale J.D. (1997) GULP: a computer program for the symmetry adapted simulation // J. Chem. Soc., Faraday Trans. V.93, pp. 629–637.

Gale J.D., Rohl A.L. (2003) The General Utility Lattice Program (gulp) // Mol. Simul., V.29, №5, pp. 291–341.

Gale J.D., Catlow C.R.A., Mackrodt W.C. (1992) Periodic ab initio determination of interatomic potentials for alumina // Modell. and Simul. in Mater. Sci. and Engin. V.1, №1, pp. 73–81.

Gan C.K., Fan X.F., Kuo J.-L. (2010) Composition-temperature phase diagram of Be₂Zn₁, O from first principles // Computational Materials Science, V.49, S29–S31.

Gay D.H., Rohl A.L. (1995) Marvin: A new computer code for studying surfaces and interfaces and its application to calculating the crystal morphologies of corundum and zircon // J. Chem. Soc., Faraday Trans. V.91, pp. 926–936.

Gibbs J.W. (1928) Collected works. New York: Longman.

Gordon R.G., Kim Y.S. (1972) Theory for the forces between closed-shell atoms and molecules // J. Chem. Phys. V.56, pp. 3122–3133.

Goto T., Anderson O.L., Ohno I., Yamamoto S. (1989) Elastic constants of corundum up to 1825 K // J. Geophys. Res. V.94, pp. 7588–7602.

Gramaccioli C.M., (Ed.) (2002) Energy Modeling in Minerals. EMU Notes in mineralogy // Budapest: Eötvös University Press.

Greengard L., Rokhlin V. (1987) A fast algorithm for particle simulations // J. Comput. Phys. V.73, pp. 325–348.

Grimm H.G., Herzfeld K.F (1923) Űber Gitterenergie und Gitterabstand von Mischkristallen // Z. Phys. Bd.16, pp. 77–85.

Gripenberg H., Seetharaman S., Staffansson L. (1978) Entalpies of mixing in MgO–MnO solid solution // Chem. Scr. V.13. pp. 162–169.

Groat L.A., Kek S., Bismayer U., Schmidt C., Krane H.G., Meyer H., Nistor L., Van Tendeloo G. (1996) A synchrotron radiation, HRTEM, X-ray powder diffraction, and Ra-

man spectroscopic study of malayaite, CaSnSiO₅ // Amer. Miner. V.81, pp. 595–602.

Grobety B.H., Veblen D. (1995) HRTEM-study of stacking-faults and polytypism in kyanite // Europ. J. of Mineralogy V.7, №4, pp. 807–818.

Grygar T., Bezdicka P., Dedecek J., Petrovsky E., Schneeweiss O. (2003) Fe₂O₃- Cr₂O₃ system revised // Ceramics, Silikáty, V.47, №1, pp. 32–39.

Haas H., Menninger M., Andreasen H., Damgaard S., Grann H., Pedersen F.T., Petersen J.W., Weyer G. (1983) EFG sign for Sn in Zn, Cd, and Sb // Hyperfine Interact. №15/16, pp. 215–218.

Haines J., Léger J.M., Hull S. (1997) Characterization of the cotunnite-type phases of zirconia and hafnia by neutron diffraction and raman spectroscopy // J. Amer. Ceram. Soc., V. 80, pp. 1910–1914.

Hallil A., Tetot R., Berthier F., Braems I., Creuse J. (2006) Use of a variablecharge interatomic potential for atomistic simulations of bulk, oxygen vacancies, and surfaces of rutile TiO, // Phys. Rev. B73, pp. 165406(1–10).

Hansen N.K., Protas J., Marnier G. (1991) The electron-density distribution in KTiOPO₄ // Acta Cryst. B47, pp. 660–672.

Harding J.H. (1982) A guide to the harwell PLUTO program // Technical Report AERE-R10546, AERE Harwell Laboratory.

Harding J.H. (1988) A guide to MIDAS // Technical Report AERE-R13127, AERE Harwell Laboratory.

Hardy J.R. (1960) A theoretical study of point defects in rocksalt structure: substitutional K^+ in NaCl // J. Phys. Chem. Solids. V.15, pp. 39–49.

Hartman P., Bennema P. (1980) The attachment energy as a habit controlling factor 1. Theoretical considerations // J. Crystal Growth, V.49, pp. 145–156.

Hartman P., Perdok W.G. (1955) On the relations between structure and morphology of crystals. II // Acta Cryst. V.8, № 49, pp. 521–524.

Hayes T.M., Allen J.W., Boyce J.B. (1980) Phase separation in a spin-glass // Phys. Rev. B22, pp. 4503-4510.

Hazen R.M. (1987) High-pressure crystal chemistry of chrysoberyl, Al_2BeO_4 : Insights on the origin of olivine elastic anisotropy // Phys. Chem. Miner. V.14, pp. 13–20.

Hazen R.M. (1976) Effect of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite // Amer. Mineral. 1976. V.61, pp. 1280–1293.

Hazen R.M., Au A.Y., Finger L.W. (1986) High-pressure crystal chemistry of beryl (Be₂Al,Si₂O₁₀) and euclase (BeAlSiO₄OH) // Amer. Miner., V.71, pp. 977–984.

Hazen R.M., Prewitt C.T. (1977) Effects of temperature and pressure on interatomic distances in oxygen-based minerals // Amer. Miner. V.62, pp. 309–315.

He J., Behera R.K., Finnis M.W., Dickey E.C., Phillpot S.R., Sinnott S.B. (2007) Prediction of high-temperature point defect formation in TiO₂ from Combined ab initio and thermodynamic calculations // Acta Materialia V.55, pp. 4325–4337.

He J., Finnis M.W., Dickey E.C., Sinnott S.B. (2006) Charged defect formation energies in TiO_2 using the supercell approximation // Advances in Science and Technology. V.45, pp. 1–8.

Hearmon R., Landolt-Bornstein (1969) Numerical data and functional relationships in science and Technology Group III. V.I.

Hemingway B.S., Barton M.D., Robie R.A., Haselton H.T. (1986) Heat capacities and thermodynamic functions for beryl, Be₃Al₂Si₆O₁₈, phenakite, Be₂SiO₄,
euclase, BeAlSiO₄(OH), bertrandite, Be₄Si₂O₇(OH)₂, and chrysoberyl, BeAl₂O₄ // Amer. Miner. V.71, pp. 557–568.

Hemingway B.S., Robie R.A., Evans H.T.Jr., Kerrick D.M. (1991) Heat capacities and entropies of sillimanite, fibrolite, and alusite, kyanite, and quartz and the Al₂SiO₅ phase diagram // Amer. Miner. V.76, N9/10, pp. 1597–1613.

Hemley R.J., Gordon R.G. (1985) Theoretical study of NaF and NaCl at high pressures and temperatures // J. Geophys. Res. V.90, pp. 7803–7813.

Heuer A.H., Lanteri V., Farmer S.C., Chaim R., Lee R.R., Kibbel B.W., Dickerson R.M. (1989) On the orthorhombic phase in ZrO_2 -based alloys // Mater. Sci., V.24, No1, pp. 124–132.

Hietala J. (1963) Alkali halide solid solutions. I. Properties of pure components // Ann. Acad. Sci. Fenn. A VI. Nº121.

Higgins J.B., Ribbe P.H. (1977) The structure of malayaite, $CaSnOSiO_4$, a tin analog of titanite // Amer. Miner. V.62, pp. 801–806.

Hirshfeld F.L. (1977) Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // Th. Chim. Acta, V.44, pp. 129–138.

Holdaway M.J., Mukhopadhyay B. (1993) A reevaluation of the stability relations of andalusite – thermochemical data and phase-diagram for the aluminum silicates // Amer. Miner. V.78, №3/4, pp. 298–315.

Holland T.J.B., Carpenter M.A. (1986) Aluminium/silicon disordering and melting in sillimanite at high pressure // Nature, V.320, pp. 151–153.

Hong H. Y.-P. (1976) Crystal structures and crystal chemistry in the system $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ // Mat. Res. Bull. V.11, No 2, pp. 173–182.

Howard C. J., Hill R. J., Reichert B. E. (1988) Structures of ZrO_2 polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction // Acta Cryst. B, V.44, pp. 116–120.

Iishi K., Salje E., Werneke C. (1979) Phonon spectra and rigid-ion model calculations of andalusite // Phys. Chem. Miner. V.4, pp. 173–188.

Ioda Y. (1976) Interionic repulsive force and compressibility of ions // Phys. Earth Planet. Inter. V.13, pp. 97–104.

Ishikawa Y., Saito N., Arai M., Watanabe Y., Takei H. (1985) A new oxide spin glass system of (1-x)FeTiO₃-xFe₂O₃. I. Magnetic Properties // J. Phys. Soc. Jap. V.54, No1, pp. 312–325.

Ishimata N., Miyata T., Minato J., Marumo F., Iwai S. (1980) A structural investigation of α-Al₂O₃ at 2170 K // Acta Cryst., B36, pp. 228–230.

Islam M.S., Leslie M., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A. (1988) Computer modelling studies of defects and valence states in La_2CuO_4 // J. Phys. C21, No6, pp. L109–L117.

Jackson M.D., Gordon R.G. (1988) A MEG study of the olivine and spinel forms of Mg₂SiO₄ // Phys. Chem. Miner. V.15, pp. 514–520.

Jackson M.D., Hemley R.J., Gordon R.G. (1985) Recent advances in electron gas theory for minerals // Trans. Amer. Geophys. Union, V.68, pp. 357–363.

Jacob K.T. (1978) Electrochemical determination of activities in Cr_2O_3 -Al₂O₃ solid solution // Journal of Electrochemical Society, V.125, pp. 175–179.

Jacob K.T., Varghese V. (1995) Solid-state miscibility gap and thermodynamics of the system BaO–SrO // J. Mater. Chem. V.5, pp. 1059–1062.

Jacob K.T., Waseda Y. (1998) Solid-state immiscibility and thermodynamics of the calcium oxide-strontium oxide system // J. Amer. Ceram. Soc. V.81, pp. 1065–1068.

Jacobs P.W.M., Kotomin E.A. (1993) Theory of Point Defects and Vacancy Motion in Corundum Crystals // J. Solid State Chem. V.106, pp. 27–34.

Jaffe J.E., Bachorz R.A. (2005) Low-temperature polymorphs of ZrO_2 and HfO₂: a density functional theory study // Phys. Rev. B., V. 72, p. 144107.

Jain V.K., Samker J. (1981) Analysis of interionic potentials in II–VI chalcogenide crystals with NaCl structure // Phys. Stat. Sol. B106, pp. 287–293.

Jaoul O., Bertran-Alvarez Y., Liebermann R.C., Price G.D. (1995) Fe-Mg interdiffusion in olivine up to 9 GPa at T=600–900 °C; experimental data and comparison with defect calculations // Phys. Earth Planet. Interiors. V.89, pp. 199–218.

Ji S., Wang Z. (1999) Elastic properties of forsterite-enstatite compositesup to 3.0 GPa // J. Geodynam. 1999. V. 28, pp. 147–174.

Jones I.L., Heine V., Leslie M., Price G.D. (1990) A new approach to simulating disorder in crystals // Phys. Chem. Miner.V.17, pp. 238–245.

Joongoo Kang, Lee E.-C., Chang K.J. (2003) First-principles study of the structural phase transformation of hafnia under pressure // Phys. Rev. B., V. 68, p. 054106.

Jorgensen C.K. (1962) Orbitals in atoms and molecules // N-Y Acad. Press. 164 p. Kaufman L., Bernstein H. (1970) Computer Calculation of Phase Diagrams. N.Y.-London: Acad. Press, 334 p.

Kay C. (1993) Kyanite // Amer. Ceram. Soc. Bullet., V.72, №6, pp. 101–103. *Kerrick D.M.* (1990) The Al₂SiO₅ polymorphs // Reviews in mineralogy, V.22, 406 p.

Kieffer S.W. (1979) Thermodynamics and lattice vibrations of minerals // Rev. Geophys. Space Phys. V.17, No 1: 1). Mineral heat capacities and their relationship to simple lattice vibrational models, pp. 1–19; 2). Vibrational characteristics of silicates, pp. 20–34; 3). Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates, pp. 35–59.

Kieffer S.W. (1980) Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 4. Application to chain and sheet silicates and orthosilicates // Rev. Geophys. Space Phys. V.18, N_{24} , pp. 862–886.

Kieffer S.W. (1982) Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 5. Application to phase equilibria, isotopic fractionation, and high-pressure thermodynamic properties // Rev. Geophys. Space Phys. V.20, № 4, pp. 827–849

Kiiko V.S. (2004) Transparent beryllia ceramics for laser technology and ionizing radiation dosimetry // Refract. Industr. Ceram. V.45, N_{2} 4, pp. 266 – 272.

Kikuchi T. (2000) A new approach to avaluation of thermodinamic properties of nonideal solutions by the molecular dynamics method: a mixing model of alkali halide solid solutions // J. Solid State Chem. V.153, pp. 118–123.

Kim D.-W., Enomoto N., Nakagawa Z., Kawamura K. (1996) Molecular Dynamic Simulation in Titanium Dioxide Polymorphs: Rutile, Brookite, and Anatase // J. Amer. Ceram. Soc. V.79, №4, pp. 1095–1099.

Kipka R., Műller-Buscbaum Hk. (1977) Über oxocuprate, XX ein erdalkalixocuprat(II) deschlossenen baugruppen: $BaCuO_2 // Z$. Naturforsch., Phys Sci. V.32b, pp. 121–123.

Kirfel A., Lippman T., Blaha P., Schwarz K., Cox D.F., Rosso K.M., Gibbs G.V. (2005) Electron density distribution and bond critical point properties for forsterite, Mg_2SiO_4 , determined with synchrotron single crystal X-ray diffraction data // Phys. Chem. Minerals, V.32, pp. 301–313.

Kohn W. (1999) Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals // Rev. Mod. Phys. V.71, pp. 1253–1266.

Konigstein M., Cora F., Catlow C.R.A. (1998) An ab initio hartree–fock study of the energies of mixing of MnO–NiO, MgO–MnO and CaO–MnO solid solutions // J. Solid State Chem. V.137, pp. 261–275.

Krishnamurthy C.V., Murti Y. (1986) Solid solutions of alkali halide compounds: A new model // J. Amer. Phys. Soc. V.34, № 12, pp. 8922–8925.

Kruzhalov A.V., Ivanov V.Yu., Bautin K.V., Ryabukhin O.V., Korotaev A.V., Pustovarov V.A. (2002) Metastable defects in beryllium oxide crystals // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A486, pp. 325–329.

Kudoh Y., Takeda H., Arashi H. (1986) In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO_2 using a diamond anvil and single crystal X-Ray diffraction method // Phys. Chem. Minerals, V.13, pp. 233–237.

Kunz M., Armbruster T. (1992) Applications and limitations of the ionic potential model with empirically derived ion-specific repulsion parameters // Acta Cryst. B48, pp. 609–622.

Kurki-Suonio K. (1977) Charge deformations models // Isr. J. Chem. V.16, pp. 132-136.

Langer K., Platonov A.N., Matsyuk S.S. (1994) Local mean chromium–oxygen distances in Cr^{3+} -centered octahedra of natural grossular-uvarovite garnet solid solutions from electronic absorption spectra // Z. Krist. V.219, pp. 272–277.

Lavrentiev M.Y., Allan N.L., Barrera G.B., Purton J.A. (2001) Ab initio calculation of phase diagrams of oxides // J. Phys. Chem. B, V.105, №17, pp. 3594–3599.

Leonyuk L.I., Babonas G.-J., Maltsev V., Rybakov V. (1999) Polysomatic series in the structures of complex cuprates // Acta Cryst. A55, pp. 628–634.

Leonyuk L.I., Babonas G.-J., Rybakov V., Sokolova E., Szymczak R., Maltsev V., Shvanskaya L. (1998) Regularities in growth and structure of (Sr,Ca):Bi cuprates // J. Phys. Chem. Solids, V.59, №9, pp. 1591–1595.

Leslie M. (1984) Cascade // Technical Report DLSCITM36T, Daresbury Laboratory.

Levine J.D., Mark P. (1966) Theory and observation of intrinsic surface states on ionic crystals // Phys. Rev. V.144, pp. 751–763.

Lewis G.V. (1985) Interatomic potentials: derivation of parameters for binary oxides and their use in ternary oxides // Physica B-C.131, pp. 114–118.

Lewis G.V., Catlow C.R.A. (1985) Potential models for ionic oxides // J. Phys. C.: Solid State Phys., V.18, pp. 1149–1161.

Liu L.-G. (1974) Disproportionation of kyanite to corundum plus stishovite at high pressure and temperature // Earth Planet. Sci. Lett. V.24, №2, pp. 224–228.

Liu L.-G., Bassett W.A. (1986) Elements, Oxides, and Silicates: High-pressure phases with implications for the Earth's interior. New York: Oxford University Press, 250 p.

Mackrodt W.C. (1988) Atomistic Simulation of Oxide Surfaces // Phys. Chem. Miner. V.15, pp. 228–237.

Mackrodt W.C., Davey R.J., Black S.N., Docherty R. (1987) The morphology of α -Al₂O₃ and α -Fe₂O₃: The importance of surface relaxation // J. Crystal Growth, V.80, No2, pp. 441–446.

Mackrodt W.C., Stewart R.F. (1979) Defect properties of ionic solids. II. Point defect energies based on modified electron-gas potentials // J. Phys. C: Solid State Phys. V.12, pp. 431–450.

Maddox J. (1988) Crystals from first principles // Nature, V.335, p. 201.

Madelung E. (1918) Das elektrische Feld in Systemen von regelmaessig angeordneten Punktladungen // Phys. Z. V.19, pp. 524–532.

Majzlan J., Navrotsky A., Evans B. J. (2002) Thermodynamics and crystal chemistry of the hematite–corundum solid solution and the FeAlO₃ phase // Phys. Chem. Miner. V.29, pp. 515–526.

Malavasi G., Menziani M.C., Pedone A., Civalleri B., Corno M., Ugliengo P. (2007) A computational multiscale strategy to the study of amorphous materials // Theor. Chem. Acc. V.117, pp. 933–942.

Marten T., Olovsson T.W., Simak S.I., Abrikosov I.A. (2005) Ab initio study of disorder broadening of core photoemission spectra in random Cu-Pd and Ag-Pd alloys // Phys. Rev. B V.72, pp. 054210–17.

Matsui M. (1986) Computer simulations of the structures and elastic constants of minerals // J. Min. Soc. Japan, V.17, pp. 169–179.

Matsui M., Busing W.R. (1984) Computational modeling of the structure and elastic constants of the olivine and spinel forms of Mg_2SiO_4 // Phys. Chem. Miner. V.11, pp. 55–69.

McCullough D., Trueblood K.N. (1959) The Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO₂) // Acta Cryst., V. 12, pp. 507–511.

McCune R.C., Wynblatt P. (1983) Calcium segregation to MgO and α -Al₂O₃ surfaces // Kingery W.D. (Ed.) Advances in ceramics. V.10, Columbus, pp. 217–237.

Meier W.M., Villiger H. (1969) Die Methode der Abstandsverfeinerung zur Bestimmung der Atomkoordinaten idealisierter Gerueststrukturen // Z. Krist. V.129, pp. 411–423.

Menil F. (1985) Systematic trends of the ⁵⁷Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the in-

ductive effect of the competing bond T–X (\rightarrow Fe) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge) // J. Phys. Chem. Solids V.46, No7, pp. 763–789.

Mimaki J., Tsuchiua T., Yamanaka T. (2000) The bond character of rutile type SiO_2 , GeO_2 and SnO_2 investigated by molecular orbital calculation // Z. Krist. V.215, pp. 419–423.

Mohapatra S.K., Kroger F.A. (1978) The Dominant Type of Atomic Disorder in α -Al₂O₃ // J. Amer. Ceram. Soc. V.61, pp. 106–109.

Moore C.E. (1958) Atomic energy levels // Nat. Bur. Stand. US Circ.467, V.3, Washington.

Morozov M., Brinkmann Ch., Lottermoser W., Tippelt G., Amthauer G., Kroll H. (2005) Octahedral cation partitioning in Mg, Fe^{2+} -olivine. Mössbauer spectroscopic study of synthetic $(Mg_{0.5}Fe^{2+}_{0.5})_2SiO_4$ (Fa₅₀) // European Journal of Mineralogy, V.17, pp. 495–500.

Mortier W.J. (1987) Electronegativity equalization and its application // Structure and Bonding. Electronegativity, edited by Sen K.D. and Jorgensen C.K. V.66, pp. 125–143.

Moss G., Coppens P. (1980) Space partition and the effects of the molecular proximity on electrostatic moments of the crystalline formamide molecule // Chem. Phys. Lett. V.75, pp. 298–302.

Mott N.F., Littleton M.J. (1938) Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts // Trans. Faraday Soc. V.34, pp. 485–495.

Mulliken R.S. (1955) Electronic population analysis on lcao-mo molecular wave functions // J. Chem. Phys. V.23, pp. 1833–1840.

Multhausen C., Gordon R.G. (1981) Electron-gas theory of ionic crystals, including many-body effects // Phys. Rev. B. V.23, pp. 900–923.

Murakami Y., Sawata A., Tsuru Y. (1999) Crystallization behavior of amorphous solid solutions and phase separation in the Cr_2O_3 -Fe₂O₃ system // Journal of Materials Science, V.34, pp. 951–955.

Music S. Lenglet M., Popovic S., Hannoyer B., Czako-Nagy I., Ristic M., Balzar D., Gashi F. (1996) Formation and characterization of the solid solutions $(Cr_xFe_{1,x})_2O_3, 0 < x < 1 // Journal of Materials Science, 31, pp. 4067–4076.$

Nacken R. (1918) Über die Grenzen der Mischkristallbilbung zwischen Kaliumchlorid und Natriumchlorid // Sitzber Preuss Akad Wiss. Phys.-Math. K, pp. 192–200.

Narayan R., Ramaseshan S. (1978) Repulsion parameters of ions and radicals – applications to perovskite structures // J. Phys. Chem. Solids, V.39, pp. 1287–1294.

Narayan R., Ramaseshan S. (1979) New theory of repulsion and structural stability in ionic crystals // Phys. Rev. Lett. V.42, №15, pp. 992–996.

Naray-Szabo St., Taylor W.H., Jackson W.W. (1929) The structure of kyanite // Z. Krist. Bd.71, pp. 117–130.

Navrotsky A., Newton R.C., Kleppa O.J. (1973) Sillimanite-disordering enthalpy by calorimetry // Geochim. et Cosmochim. Acta, V.37, pp. 2497–2508. Newkirk J.B., Smoluchowski R., Geisler A.H., Martin D.L. (1951) Phase Equilibria in an Ordering Alloy System // J. Applied Phys. V.22, pp. 290–298.

Newnham R., Santoro R., Pearson J., Jansen C. (1964) Ordering of Fe and Cr in chrysoberyl // Amer. Miner. V.49, pp. 427–430.

Norgett M.J. (1972) A user's guide to hades // Technical Report AERE-R7015, AERE Harwell Laboratory.

O'Keeffe M. (1990) A method calculating bond valences in crystals // Acta Cryst. A46, pp. 138–142.

Oganov A.R., Ma Y., Glass C.W., Valle M. (2007) Evolutionary crystal structure prediction: overview of the USPEX method and some of its applications // Psi-k Newsl., V.84, pp. 142–171.

Oganov A.R., Ma Y., Lyakhov A.O., Valle M., Gatti C. (2010) Evolutionary crystal structure prediction as a method for the discovery of minerals and materials // Rev. Mineral. Geochem. V.71, pp. 271–298.

Olbricht W., Chatterjee N.D., Miller K. (1994) Bayes estimation – a novel approach to derivation of internally consistent thermodynamic data for minerals, their uncertainties, and correlations. 1. Theory // Phys. Chem. Miner. V.21, $N_{21}/2$, pp. 36–49.

Ozgur U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoc H. (2005) A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. 98, p. 041301.

Özkan H., Cartz L., Jamieson J.C. (1974) Elastic constants of nonmetamict zirconium silicate // J. Appl. Phys. V.45, pp. 556–562.

Öztürk1 H., Durandurdu M. (2009) High-pressure phases of ZrO₂: An ab initio constant-pressure study // Phys. Rev. B, V. 79, pp. 134111(1–5).

Pacalo R.E., Graham E.K. (1991) Pressure and temperature dependence of the elastic properties of synthetic MnO // Phys. Chem. Miner. V.18, pp. 69–80.

Park M., Mitchell T.E., Heuer A.H. (1975) Subsolidus Equilibria in the TiO_2 -SnO₂ System // J. Amer. Ceram. Soc. V. 58, Nol-2, pp. 43-47.

Parker S.C. (1983) Prediction of mineral crystal structure // Solid State Ionics, V.8, pp. 179–186.

Parker S.C., Baram P.S., Titiloye J.O., Watson G.W (1994) Atomistic simulation studies of mineral surfaces and the role of impurities on their structure and stability // Min. Mag.V.58A, pp. 688–689.

Parker S.C., Catlow C.R.A., Cormack A.N. (1984) Structure prediction of silicate minerals using energy-minimization techniques // Acta Cryst. B40, pp. 200–208.

Parker S.C., Oliver P.M., de Leeuw N.H., Titiloye J.O., Watson G.W. (1997) Atomistic simulation of mineral surfaces: studies of surface stability and growth // Phase Transitions, V.61, pp. 83–107.

Parker S.C., Price G.D. (1985) A study of the structures and energetics of magnesium silicates // Physica, B V.131, pp. 290–299.

Parker S.C., Price G.D. (1989) Computer modelling of phase transitions in minerals // Adv. Solid State Chem. V.1, pp. 295–327.

Pauling L. The crystal structure of pseudobrookite (1930) // Z. Krist. V.73, pp. 97–113.

Pavese A. (1998) Thermoelastic and structural properties of forsterite as function of P and T: a computer simulation study, by semi-classical potentials and quasi-harmonic approximation // Phys. Chem. Minerals. V.26, pp. 44–54.

Pearlman D.A., Case D.A., Caldwell J.W., Ross W.S., Cheatham III T.E., De-Bolt S., Ferguson D., Seibel G., Kollman P. (1995) AMBER, A package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules // Comput. Phys. Commun. V.91, pp. 1–41.

Pertsin A.J., Kitaigorodsky A.I. (1986) The atom – atom potential method in physics and chemistry of organic molecular solids. Berlin, Springer-Verlag, 397 p.

Petersen H.G., Soelvason D., Perram J.W., Smith E.R. (1994) A very fast multipole method // J. Chem. Phys. V.101, pp. 8870–8876.

Peterson R.C., McMullen R.K. (1980) Neutron scattering refinements of the Al₂₋ SiO₂ polymorphs // EOS (Amer. geophys. union transactions), V.61, №17, p. 409.

Peterson R.C., McMullen R.K. (1986) Neutron diffraction studies of sillimanite // Amer. Miner., V.71, №5/6, pp. 742–745.

Petit D., Colomban Ph., Collin G., Boilot J.P. (1986) Fast ion transport in $\text{LiZr}_{2}(\text{PO}_{4})$; Structure and conductivity // Mat. Res. Bull. V.21, No 3, pp. 365–371.

Picard C., Gerdanian P. (1974) Etude Thermodynamique des Oxydes TiO_{2-x} a 1050°C // J. Solid State Chem. V.14, pp. 66–77.

Pilati T., Bianchi R., Gramaccioli C.M. (1990) δ Lattice-dynamical estimation of atomic thermal parameters for silicates: forsterite α -Mg₂SiO₄// Acta Cryst. B46, pp. 301–311.

Pilati T., Bianci R., Gramaccioli C.M. (1990)*a* Evaluation of atomic displacement parameters by lattice-dynamical calculations. Efficiency in Brillouin-zone sampling // Acta Cryst. A46, pp. 485–489.

Pong W.-E., Mayanovic R.A., Bunker B.A., Furdyna J.K., Debska U. (1990) Extended x-ray-absorption fine-structure studies of $Zn_{J-x}Mn_xSe$ alloy structure // Phys. Rev. B41, No12, pp. 8440–8448.

Post J.E., Burnham C.W. (1986) Ionic modeling of mineral structures and energies in the electron gas approximation: TiO_2 polymorphs, quartz, forsterite, diopside // Amer. Miner. V.71, pp. 142–150.

Prencipe M. (2002) Ab initio Hartree–Fock study and charge density analysis of beryl (Al₄Be₆Si₁₂O₃₆) // Phys. Chem. Miner. V.29, pp. 552–561.

Prencipe M., Nestola F. (2005) Quantum-mechanical modeling of minerals at high pressures. The role of the Hamiltonian in a case study: the beryl $(Al_4Be_6.Si_{12}O_{36})$ // Phys. Chem. Miner. V.32, pp. 471–479.

Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. (1986) Numerical recipes in Fortran: The art of scientific computing. Cambridge: University Press, 242 p.

Price G.D., Parker S.C. (1984) Computer simulations of the structural and physical properties of the olivine and spinel polymorphs of Mg_2SiO_4 // Phys. Chem. Miner. V.10, pp. 209–216.

Purton J.A., Allan N.L., Blundy J.D. (1997) Calculated solution energies of heterovalent cations in forsterite and diopside: implications for trace element partitioning // Geochim. Cosmochim. Acta. V.61, No.18, pp. 3927–3936.

Purton J.A., Allan N.L., Blundy J.D., Wasserman E.A. (1996) Isovalent trace element partitioning between minerals and melts: A computer simulation study// Geochim. Cosmochim. Acta V. 60. pp. 4977–4987.

Rabadanov M.K., Dudka A.P. (1998) On localization of impurity chromium ions in alexandrite // Crystallogr. Rep. V.43, №6, pp. 991–994.

Rager H., Bakhshandeh-Khiri A., Schmetzer K. (1998) Investigation of the intracrystalline Cr³⁺ distribution in natural and synthetic alexandrites // N. Jb. Miner. Mh. V.12, pp. 545–557.

Rak M., Eremin N.N., Eremina T.A., Kuznetsov V.A., Okhrimenko T.M., Furmanova N.G., Efremova E.P. (2005) On the mechanism of impurity influence on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals—I: defect centres formed by bivalent and trivalent impurity ions incorporated in KDP structure — theoretical study // Journal of Crystal Growth, V.273, pp. 577–585.

Ralph R.L., Finger L.W., Hasen R.M., Ghose S. (1984) Compressibility and crystal structure of andalusite at high pressures // Amer. Miner. V.69, №5/6, pp. 513–519.

Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Goddard III W.A, Skiff W.M. (1992) Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations // J. Amer. Chem. Soc. V.114, pp. 10024–10035.

Rappe A.K., Goddard III W.A. (1991) Charge equilibration for molecular dynamics simulations // J. Phys. Chem. V.95, pp. 3358–3363.

Richmond N.C., Brodholt J.P. (2000) Incorporation of Fe³⁺ into forsterite and wadsleyite // Am. Miner. V. 85, pp. 1155–1158.

Robie R.A., Edwards J.L. (1966) Some Debye temperatures from single crystal elastic constant data // Journ. Appl. Phys. V.37, pp. 2659–2663.

Robie R.A., Hemingway B.S. (1984) Entropies of kyanite, and alusite and sillimanite: additional constraints on the pressure and temperature of the Al_2SiO_5 triple point // Amer. Miner. V.69, No3/4, pp. 298–306.

Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 289.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures // U.S. Geological Survey Bulletin 2131, Washington, 1995, 461 p.

Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. (1971b) The structure of zircon: a comparison with garnet // Am. Miner. V.56, N 5/6, pp. 782–790.

Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. (1971a) Quadratic elongation; a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra // Science, V.172, pp. 567–570.

Ross N.L., Shu J.-F., Hazen R., Gasparik T. (1990) High-pressure crystal chemistry of stishovite // Amer. Miner. V.75, pp. 739–747. *Rusakov V.S., Chistyakova N.I., Khramov D.A.* (1992) Software tools for Mossbauer Spectroscopy of mineral systems // The third international symposium on the industrial applications of the mossbauer effect ISIAME'92, Otsu, Japan. Abstract №25p-7.

Ryu Y.R., Lubguban J.A., Lee T.S., White H.W., Jeong T.S., Youn C.J., Kim B.J. (2007) Excitonic ultraviolet lasing in ZnO-based light emitting devices // Appl. Phys. Lett. 90, p. 131115(1–3).

Salje E. (1986) Heat capacities and entropies of andalusite and sillimanite: The influence of fibrolitization on the phase diagram of the Al_2SiO_5 polymorphs // Amer. Miner. V.71, No11/12, pp. 1366–1371.

Salje E., Werneke Ch. (1982a) The phase equilibrium between sillimanite and andalusite as determined from lattice vibrations // Contrib. Miner. Petrol. V.79, pp. 56–67.

Salje E., Werneke Ch. (1982b) How to determine phase stabilities from lattice vibrations // High-pressure researches in geosciences (Ed. W. Schreyer) E. Schweizbartische Verlagungsbuchandlung, Stuttgart, pp. 321–348.

Sanders M.J., Leslie M., Catlow C.R.A. (1984) Interatomic potentials for SiO₂ // J. Chem. Soc. Chem. Commun., pp. 1271–1273.

Sanderson R.T. (1977) Chemical bonds and bond energy // Academic Press, London, 2nd edition, 230 p.

Sangster M.J.L., Stoneham A.M. (1981) Calculations of off-centre displacement of divalent substitutional ions in CaO, SrO and BaO from model potential // Phil. Mag. B. V.43, №4, pp. 597–608.

Santoro R.P., Newnham R.E. (1964) Magnetic Properties of Chromium Chrysoberyl // J. Amer. Ceram. Soc. V.47, pp. 491–492.

Sashin V.A., Bolorizadeh M.A., Kheifets A.S., Ford M.J. (2003) Electronic band structure of beryllium oxide // J. Phys.: Cond. Matter. V.15, №21, pp. 3567–3581.

Saxena S.K., Chatterjee N., Fei Y., Shen G. (1993) Thermodynamic data on oxides and silicates. Berlin: Springer Verlag, 428 p.

Scalvi R.M.F., de Oliveira Ruggiero L., Siu Li M. (2002) Influence of annealing on X-ray diffraction of natural alexandrite // Powder Diffr. V.17, №2, pp. 135–138.

Schroder K.P., Sauer J., Leslie M., Catlow C.R.A., Thomas J.M. (1992) Bridging hydrodyl groups in zeolitic catalysts: a computer simulation of their structure, vibrational properties and acidity in protonated faujasites (H---Y zeolites) // Chem. Phys. Lett. V.188, pp. 320–325.

Schwarzenbach D., Thong N. (1979) The use of electric field gradient in charge density refinements // Acta Cryst. A35, pp. 652–658.

Seifert F., Langer K. (1970) Stability relations of chromium kyanite at high pressures and temperatures // Contrib. Mineral. Petrol. V.28, pp. 9–18.

Seko A., Yuge K., Oba F., Kuwabara A., Tanaka I. (2006) First-principles study of cation disordering in $MgAl_2O_4$ spinel with cluster expansion and Monte Carlo simulation // Phys. Rev. B.73, pp. 094116-1 – 094116-6.

Sgarlata F. Structure of kyanite (distene) (1965) // Periodico Mineral. V.34, pp. 241–256.

Shanno D.F. (1970) Conditioning of quasi-newton methods for function minimization // Math. Comput. V.24, pp. 647–656.

Shannon R.D., Prewitt C.T. (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Cryst. B 25, pp. 925–946.

Sharma S.C., Kumar M., Shanker J. (1986) Comment on: on the evaluation of potential parameter in fluorite type AB, crystals // J. Chem. Phys. V.86, pp. 1078–1079.

Sidorenko A.F., Babanov Yu.A., Ryazhkin A.V., Shvetsov V.P. (1998) Combining x-ray scattering and exafs experiments for studying amorphous alloys of 3d transition metals with zirconium // Journal of Structural Chemistry, V.39, N_{26} , pp. 839–843.

Silvi B., Fourati N., Nanda R., Catlow C.R.A. (1991) Pseudopotential periodic Hartree-Fock study of rutile TiO, // J. Phys. Chem. Solids V.52, №8, pp. 1005–1009.

Sirota N.N., Kuzmina A.M., Orlova N.S. (1992) Debye-waller factors and elastic constants for beryllium oxide at temperatures between 10 and 720 k (I). Anisotropy of ionic mean-square displacements // Cryst. Res. Technol. V.27, pp. 703–709.

Sljukic M., Matkovik B., Prodic B., Anderson D. (1969) Crystal chemistry of NZP-type structure phosphates, related to mineral kosnarite $KZr_2(PO_4)_3$ // Z. Kristallogr. V. 130, pp. 148–161.

Stebbins J.F., Burnham C.W., Bish D.L. (1993) Tetrahedral disorder in fibrolitic sillimanite: Comparison of ²⁹Si NMR and neutron diffraction data // Amer. Miner. V.78, No.3/4, pp. 461–464.

Stoneham A.M., Harding J.H. (1986) Interatomic potentials in solid state chemistry // Ann. Rev. Phys. Chem. V.37, pp. 53–80.

Stowers R. (1993) Andalusite // Amer. Ceram. Soc. Bullet. V.72, №6, pp. 80–81. Streltsov V.A., Belokoneva E.L., Tsirelson V.G., Hansen N.K. (1993) Multipole analysis of the electron density in triphylite, LiFePO₄, using X-ray diffraction data // Acta Cryst. B49, pp. 147–153.

Sutton P., Chen J. (1990) A long-range finnis-sinclair potentials // Phil. Mag. Lett. V.61, pp. 139–146.

Takenouchi S. (1971) Hydrothermal synthesis and consideration of the genesis of malayaite // Miner. Deposita, V.6, pp. 335–347.

Taran M.N., Langer K., Abs-Wumbach I., Frost D.J., Platonov A.N. (2004) Local relaxation around ^[6]Cr³⁺ in synthetic pyrope–knorringite garnets, ${}^{[8]}Mg_3{}^{[6]}(Al_{1-x}Cr_x{}^{3+})_2{}^{[4]}Si_3O_{12}$, from electronic absorption spectra // Phys. Chem. Miner. V.31, pp. 650–657.

Tasker P.W. (1979) The stability of ionic crystal surfaces // J. Phys. C12, pp. 4977-4984.

Tasker P.W. (1982) Computer simulations of ionic crystal sutfaces // Lecture Notes in Physics, V.166, In: *Catlow C.R.A., Mackrodt W.C.* (Ed.) Computer Simulation of Solids, pp. 288–301.

Taylor W.H. (1928) The structure of sillimanite and mullite // Z. Kristal. Bd.68, pp. 503–521.

Taylor W.H. (1929) The structure of andalusite // Z. Kristal. Bd.71, pp. 205–218. Tepesh P.D., Kohan A.F., Garbulsky G.D., Ceder G., Coley C., Stokes H.T., Boyer L.L., Mehl M.J., Burton B.P., Cho K., Joannopoulos J. (1996) A model to compute phase diagrams in oxides with empirical or first-principles energy methods and application to the solubility limits in the CaO–MgO system // J. Amer. Ceram. Soc., V.79, pp. 2033–2046.

Terra J., Guenzburger D. (1991) Isomer shifts and chemical bonding in crystalline Sn(II) and Sn(IV) compounds // J. Phys. Condens. Matter, V.3, pp. 6763–6774.

Teske V.C.L., Müller-Buschbaum Hk. (1971) Über Erdalkalimetall-Oxocuprate. V. Zur Kenntnis von Ca₂CuO₃ und SrCuO₂ // Z. für anorg. und allgem. Chemie, Bd.379, pp. 234–241.

Teske V.C.L., Müller-Buschbaum Hk. (1969) // Über Erdalkalimetall-Oxocuprate. I. Zur Kenntnis von $CaCu_2O_3$ // Z. für anorg. und allgem. Chemie, Bd.370, pp. 134–143.

Teufer C. (1962) The crystal structure of tetragonal ZrO₂ // Acta Cryst., V. 15, p. 1187.

Thakur L., Sinha A., Thakur K.P. (1978) Modified Born-Mauer equation for lattice energy calculation of ionic crystals // Indian J. Phys. V.52A, pp. 521–531.

Thomas N.W. (1989) Crystal structure-physical property relationships in perovskites // Acta Cryst. B45, pp. 337-344.

Thong N., Schwarzenbach D. (1979) Charge density refinements of low-quarz structure of AlPO₄ // Acta Cryst. A35, pp. 658–664.

Todorov I.T., Smith W. (2004) DL_POLY_3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations // Phil. Trans. Royal Soc. A. V.362, pp. 1835–1852.

Tosi M.P. (1964) Cohesion of ionic solids in the born model // Solid State Phys., V.16, pp. 1–120.

Trachenko K., Dove M.T., Geisler T., Todorov I., Smith B. (2004) Radiation damage effects and percolation theory // J. Phys.: Condens. Matter. V.16, N 27, pp. 2623–2627.

Tsirelson V.G., Ozerov R.P. (1996) Electron density and bonding in crystals: principles, theory and X-ray diffraction experiments in solid state physics and chemistry. N.Y.: Taylor and Francis Publ. Group, 517 p.

Urusov V.S. (1995) Semi-empirical groundwork of the bond-valence model // Acta Cryst. B51, pp. 641–649.

Urusov V.S. (2000) Comparison of semi-empirical and ab initio calculations of the mixing properties of MO-M'O solid solutions // J. Solid State Chemistry, V.153, pp. 357–364.

Urusov V.S. (2001) Solid solution in silicate and oxide systems of geological importance // EMU Notes in Mineralogy. Budapest: Eötvös Univ. Press, V.3, pp. 121–153. Urusov V.S. (2002) Computer simulation of structure and properties of minerals by minimization of atomization energy // EMU Notes in Mineralogy. Ed. C. Gramaciolli. V.4, Ch.3, pp. 33–57.

Urusov V.S., Eremin N.N. (1995) Energy minimum criteria in modeling structures and properties of minerals // Phys. Chem. Miner. V.22, pp. 151–158.

Urusov V.S., Eremin N.N. (1996) Structure modeling of inorganic crystals using charge transfer energy term // Phys. Chem. Miner., V.23, p. 216.

Urusov V.S., Eremin N.N. (1997) Charge-transfer energy in computer modeling of structure and properties of minerals // Phys. Chem. Miner. V. 24, pp. 374–381.

Urusov V.S., Eremin N.N., Obolenskii O.V. (2000) Computer modeling of structure and properties of Mn-oxides using atomization energy minimization // 19-European crystallography meeting Nancy, France, Abstract book, p. 368.

Urusov V.S., Kravchuk I.F. (1983) Vibrational entropy of substitutional solid solutions // Cryst. Res. Technol. V.18, pp. 629–636.

Van Genechten K.A., Mortier W.J., Geerlings P. (1987) Intrinsic framework electronegativity: A novel concept in solid state chemistry // J. Chem. Phys. V.86, pp. 5063–5071.

Van Laarhoven P.J.M., Aarts E.H.L. (1987) Simulated annealing: Theory and applications // Kluwer Academic Publisher, 187 p.

Vaughan M.T., Weidner D.J. (1978) The relationship of elasticity and crystal structure of andalusite and sillimanite // Phys. Chem. Miner. V.3, pp. 133–144.

Vidal-Valat G., Vidal J.P., Kurki-Suonio K., Kurki-Suonio R. (1987) Multipole analysis of X-ray diffraction data on BeO // Acta Cryst. A43, pp. 540–550.

Vinograd VL. (2002) Thermodynamics of mixing and ordering in the diopside– jadeite system: II. A polynomial fit to the CVM results // Mineral. Mag. V. 66, pp. 537–545.

Vinograd V.L., Sluiter M.H.F. (2006) Thermodynamics of mixing in pyrope– grossular, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ -Ca₃Al₂Si₃O₁₂, solid solution from lattice dynamics calculations and Monte Carlo simulations // Amer. Miner. V.91, pp. 1815–1830.

Voronina E.V., Konygin G.N., Deyev A.N., Kriventsov V.V., Yelsukov E.P. (2006) EXAFS Investigation of the Local Atomic Structure of Fe–Ge Nanocrystalline Disordered Alloys // Cryst. Reports V. 51, №1, pp. S183–S191.

Walker A.M., Demouchy S., Wright K. (2006) Computer modeling of the energies and vibrational properties of hydroxyl groups in α - and β - Mg₂SiO₄ // Eur. J. Mineral. V. 18, pp. 529–543.

Walker A.M., Woodley S.M., Slater B., Wright K. (2009) A computation study of magnesium point defects and diffusion in forsterite // Phys.Earth Planet.Inter. V.172, pp. 20–27.

Walker A.M., Wright K., Slater B. (2003) A computational study of oxygen diffusion in olivine. // Phys. Chem. Miner. V.30, pp. 536–545.

Walker D., Verma P.K., Cranswick L.M.D. et al. (2004) Halite-sylvite thermoelasticity // Amer. Miner. V.89, pp. 204-210. Walker D., Verma P.K., Cranswick L.M.D. et al. (2005) Halite-sylvite thermoconsolution // Ibid V.90, pp. 229-239.

Walle A., Ceder G. (2005) Automating first-principles phase diagram calculations // Journal of Phase Equilibria, V.23, pp. 348.

Wang H., Gupta M.C., Simmons G. (1975) Chrysoberyl (Al_2BeO_4): Anomaly in Velocity-Density Systematics // J. Geophys. Res. V.80, pp. 3761–3764.

Wasastjerna I.A. (1946) Some experimental values of the atomic scattering factors. Thermal vibrations and lattice distortion in pure and mixed crystals // Soc. Sci. Fenn. Comment. Phys. Math. V.13, pp. 1–14.

Wasastjerna I.A. (1949) On the theory of the heat of formation of solid solutions // Soc. Sci. Fenn. Comment. Phys. Math. V.15, pp. 1–13.

Watson G., Kelsey E.T., de Leeuw N.H., Harris D.J., Parker S.C. (1996) Atomistic simulation of dislocations, surfaces and interfaces in MgO // J. Chem. Soc. Faraday Trans. V.92, pp. 433–438.

Watson R.E., Bennett L.H., Davenport J.W. (1983) Ionic character of polar crystals: an extended Mulliken scheme for electronegativities // Phys. Rev. B.27, pp. 6428–6438.

Waychunas G.A., Dollase W.A., Ross II C.R. (1994) Short-range order measurements in MgO–FeO and MgO–LiFeO₂ solid solutions by DLS simulation-assisted EXAFS analysis // Amer. Miner. V79, pp. 274–288.

Weber S.-U., Grodzicki M., Lottermoser W., Redhammer G.J., Tippelt G., Ponahlo J., Amthauer G. (2007) ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy, X-ray single-crystal diffractometry, and electronic structure calculations on natural alexandrite // Phys. Chem. Miner. V.34, pp. 507–515.

Wechsler B.A., Prewitt C.T. (1984) Crystal structure of ilmenite (FeTiO₃) at high temperature and at high pressure // Amer. Miner. V.69, pp. 176–185.

Weidner D.J., Bass J.D., Ringwood A.E., Sinclair W. (1982) The single-crystal elastic moduli of stishovite // J. Geophys. Res. V.87, №B6, pp. 4740–4746.

Will G., Bellotto M., Parrish W., Hart M. (1988) Crystal structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data // J. Appl. Cryst. V.21, pp. 182–191.

Williams D.E. (1972) Molecular packing analysis // Acta Cryst. A28, pp. 629–635.
Willock D.J., Price S.L., Leslie M., Catlow C.R.A. (1995) The relaxation of molecular crystal structures using a distributed multipole electrostatic model // J. Comp. Chem. V.16, pp. 628–647.

Winkler B., Buehrer W. (1990) Lattice dynamics of andalusite: prediction and experiment // Phys. Chem. Miner. V.17, №5, pp. 453–461.

Winkler B., Dove M.T., Leslie M. (1991) Static lattice energy minimization and lattice dynamics calculations on aluminosilicate minerals // Amer. Miner. V.76, pp. 313–331.

Winter J.K., Ghose S. (1979) Thermal expansion and high temperature crystal chemistry of Al₂SiO₅ // Amer. Miner. V.64, pp. 573–586.

Woensdregt C.F. (1992) Calculation of surface energies in an electrostatic point charge model: 1. Theory // Phys. Chem. Miner. V.19, pp. 52–58; 2. Applications to zircon ($ZrSiO_4$) // Phys. Chem. Miner. V.19, pp. 59–69.

Wright K., Catlow C.R.A (1994) A computer simulation study of (OH) defects in olivine // Phys. Chem. Miner. V. 20, pp. 515–518.

Wulff G. (1901) Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachsthums und der Auosung der Krystallachen // Z. Kryst. V.34, pp. 449–530.

Wyckoff R.G.W. (1964) Crystal structures. V.2. N.Y., London, Sydney: John Wiley and Sons, 588 p.

Xu Y.-N., Ching W.Y. (1993) Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals // Phys. Rev. B48, N_{2} 7, pp. 4335–4351.

Yang H., Ghose S. (1994) In-situ Fe-Mg order-disorder studies and thermodynamic properties of orthopyroxene (Mg,Fe)₂Si₂O₆ // Amer. Miner. V.79, pp. 633–643.

Yang H., Downs R.T., Finger L.W., Hazen R.M., Prewitt Ch.T. (1997) Compressibility and crystal structure of kyanite, Al_2SiO_5 , at high pressure // Amer. Miner. V.82, pp. 467–474.

Yeganeh-Haeri A., Weidner D.J. (1989) Elasticity of a Beryllium Silicate (Phenacite: Be_2SiO_4) // Phys. Chem. Miner. V.16, pp. 360–364.

Yeom T.H., Choh S.H. (2001) Cr³⁺(I) and Cr³⁺(II) centers in alexandrite single crystal // J. Appl. Phys. V.90, pp. 5946–5950.

Yeom T.H., Choh S.H., Honhg K.S., Yeom H.Y., Park Y.H., Yu Y.M. (1998) Nuclear quadrupole interactions of ²⁷Al in alexandrite single crystal // Z. Naturforsch A: J. Phys. Sci. A53, pp. 568–572.

Yoon H.S., Newnham R.E. (1973) The elastic properties of beryl // Acta Cryst. A29, pp. 507–509.

Yu J., Devanathan R., Weber W.J. (2009) Molecular dynamics simulation of defect production in collision cascades in zircon // J. Mater. Chem. V.19. Issue 23, pp. 3923–3930.

Yuen P.S., Murfitt R.M., Collin R.L. (1974) Interionic forces and ionic polarization in alkaline earth halide crystals // J. Chem. Phys. V.61, pp. 2383–2393.

Zen E-an (1969) The stability relations of the polymorphs of aluminium silicate: a survey and some comments // Amer. Journal of science, V.267, pp. 297–309.

Zener C. (1931) Interchange of translational, rotational and vibrational energy in molecular collisions // Phys. Rev., V.37, pp. 556–569.

Ziman J.M. (1964) Principles of the theory of solids. Cambridge: Cambridge University press, 436 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 ПРОГРАММНЫЕ ПРОДУКТЫ, РАЗРАБОТАННЫЕ АВТОРАМИ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.1. ПРОГРАММА VALUES

Программа VALUES разработана Н.Н. Ереминым, О.В. Оболенским и В.С. Урусовым для практических расчетов энергии переноса заряда у различных химических элементов в различных валентных конфигурациях. Выполняемый файл программы и библиотека коэффициентов доступны на официальной интернет-странице кафедры кристаллографии и кристаллохимии по адресу http://cryst.geol.msu.ru/values/

Программа функционирует в диалоговом режиме. После запуска файла «values.exe» пользователю предлагается: создать новую атомную конфигурацию (N), посмотреть базу данных и выбрать нужную запись (S), удалить запись из базы данных (D), рассчитать энергию переноса заряда для выбранной атомной конфигурации, отредактировать текущую атомную конфигурацию (U), импортировать в базу данных атомных коэффициентов текстовый файл (I). Текущее состояние базы данных атомных коэффициентов представлено в таблицах 2.1 и 2.2 (глава 2). Для каждого атома по команде (S) приводится в столбцах число *s*, *p*, *d*-электронов в валентной оболочке, 3 коэффициента α , β , γ уравнения 2-3 для *s*-, *p*- и *d*-кривых, соответственно.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.2. ПАКЕТ ПРОГРАММ ODSS

Пакет программ ODSS (Ordered-Disordered-Solid-Solution) разработан Н.Н. Ереминым, Р.З. Деяновым и В.С. Урусовым для моделирования твердых растворов замещения. На настоящее время пакет состоит из четырех программ: BINAR, GISTOGRAMMA, RELAX и VOLUME. Тексты и описания программ, выполняемые файлы доступны на официальной интернет-странице кафедры кристаллографии и кристаллохимии по адресу http://cryst.geol.msu.ru/odss/

Программа BINAR для выбора неупорядоченных сверхьячеек для моделирования твердых растворов замещения

В качестве критерия степени неупорядоченности конфигурации в программе используется величину суммы квадратов отклонений числа разнородных связей во второй координационной сфере в случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (критерий согласия Пирсона).

Ввод информации для счета

Для запуска программы необходимо создать два файла:

• файл с названием input, содержащий входную информацию задачи;

• файл со структурной информацией (название файла указывается в первой строке файла input).

Пример задания входной информации

Al2O3 – имя входного файла(параметры ячейки, координаты атомов)

Al – имя атома/группы

12 - кол-во атомов для этой группы

О – имя атома/группы

18 – кол-во атомов для этой группы

4 4 1 – трансляции (соотв. по осям Х,Ү,Z)

32 - кол-во заменяемых атомов

3.7 – радиус сферы захвата (в ангстремах)

Cr – имя атома для замены

1 – ограничение по времени в мин. для итераций случайных вбрасываний *

0 – критерий по хи-квадрат: 1 – на возрастание, 0 – на убывание

0 – критерий по процедуре ГСЧ: 0 – задается процессором, 1 – задается встроенной подпрограммой **

5.0 – граница хи-квадрат, с кот. начинается выдача данных для GULP ***

1 – печать координат всех размноженных атомов (0 – нет, 1 – да)

- 1 печать координат всех катионов (0 нет, 1 да)
- 1 печать координат атомов попавших в сферу (0 нет, 1 да)
- 1 печать минимальных значений хи-квадрат (0 нет, 1 да)
- 1 печать распределения вероятности (0 нет, 1 да)
- 1 печать координат конфигурации катионов (0 нет, 1 да)
- 1 печать координат итоговой конфигурации (0 нет, 1 да)
- <u>1 печать данных для GULP (0 нет, 1 да)</u>

* Рекомендуется 30-60 мин.

** Рекомендуется процедура от процессора.

***Если критерий по хи-квадрат = 1, то в GULP выдаются данные для хиквадрат больше границы хи-квадрат; если критерий по хи-квадрат = 0, то в GULP выдаются данные для хи-квадрат меньше границы хи-квадрат.

Формат задания данных файла Аl2О3

conp opti prop phon nofreq

cell

4.7602 4.7602 12.9933 90.000000 90.000000 120.0 fractional

Al	0.0000000000	0.	0.3522	+1.89
Al	0.	0.	0.6478	+1.89
Al	0.	0.	0.1478	+1.89
Al	0.	0.	0.8522	+1.89
Al	0.33333333333	0.6666666666	0.018900	+1.89
Al	0.3333333333	0.6666666666	0.314500	+1.89
Al	0.3333333333	0.6666666666	0.814500	+1.89
Al	0.33333333333	0.6666666666	0.518900	+1.89
Al	0.6666666666	0.33333333333	0.685500	+1.89
Al	0.6666666666	0.3333333333	0.981100	+1.89
Al	0.6666666666	0.33333333333	0.481100	+1.89
Al	0.6666666666	0.33333333333	0.185500	+1.89
0	0.3061	0.	0.25	-1.26
0	0.	0.3061	0.25	-1.26
0	0.6939	0.6939	0.25	-1.26
0	0.6939	0.0000	0.75	-1.26
0	0.0000	0.6939	0.75	-1.26
0	0.3061	0.3061	0.75	-1.26
0	0.6394	0.6666666666	0.9166666	-1.26

0 0.3333333 0.972800 0.9166666 -1.26 O 0.027200 0.360600 0.9166666 -1.26 O 0.027200 0.6666666666 0.4167 -1.26 O 0.333333333 0.300600 0.4167 -1.26 O 0.639400 0.972800 0.4167 -1.26 O 0.972800 0.3333333333 0.5833 -1.26 O 0.6666666666 0.6394 0.5833 -1.26 O 0.360600 -1.26 0.0272 0.5833 O 0.360600 0.3333 0.0833 -1.26 O 0.6666666666 0.0272 0.0833 -1.26 O 0.972800 0.0833 -1.26 0.6394 space 1 buck Al core O core 3494.019818 0.228 0.0 0.0 12.0 buck O core O core 1437.028831 0.313123 0.048640 0.0 12 buck Al core Al core 0.047457 0.064357 0.0 0.0 12.0 0 0 0 morse Al core O core 6.138115 2.119270 0.684410 0.0 12.0 cutd 2.3 temperature 600 shrink 4 Формат задания координат: 10 знаков после запятой, нули можно не

ставить.

Координаты даются относительно векторов ячейки а, b, c.

Вывод информации

В результате работы программы создаются два файла:

• файл с названием output, содержащий выходную информацию задачи;

• файл с названием data_for_gulp с координатами атомов выбранных конфигураций для счета по программе GULP.

Пример файла выходной информации output

(фрагмент, полный листинг ≈ 140 страниц) Start time = 16 h. 32 min. Total time limited = 1 min.

End time = 16 h. 33 min.

Координаты исходных атомов в долях маленькой ячейки (векторов a,b,c):

1	Al	0.0000000000	0.0000000000	0.3522000000	1.89
2	Al	0.0000000000	0.0000000000	0.6478000000	1.89
3	Al	0.0000000000	0.0000000000	0.1478000000	1.89
4	Al	0.0000000000	0.0000000000	0.8522000000	1.89
5	Al	0.3333333333	0.6666666666	0.0189000000	1.89
6	Al	0.3333333333	0.6666666666	0.3145000000	1.89
7	Al	0.3333333333	0.6666666666	0.8145000000	1.89
8	Al	0.3333333333	0.6666666666	0.5189000000	1.89
9	Al	0.6666666666	0.33333333333	0.6855000000	1.89
10	Al	0.6666666666	0.3333333333	0.9811000000	1.89
11	Al	0.6666666666	0.33333333333	0.4811000000	1.89
12	Al	0.6666666666	0.3333333333	0.1855000000	1.89
1	0	0.3061000000	0.0000000000	0.2500000000	-1.26
2	Ο	0.0000000000	0.3061000000	0.2500000000	-1.26
3	0	0.6939000000	0.6939000000	0.2500000000	-1.26
4	Ο	0.6939000000	0.0000000000	0.7500000000	-1.26
5	0	0.0000000000	0.6939000000	0.7500000000	-1.26
6	Ο	0.3061000000	0.3061000000	0.7500000000	-1.26
7	0	0.6394000000	0.6666666666	0.9166666000	-1.26
8	0	0.3333330000	0.9728000000	0.9166666000	-1.26
9	0	0.0272000000	0.3606000000	0.9166666000	-1.26
10	Ο	0.0272000000	0.6666666666	0.4167000000	-1.26
11	Ο	0.3333333333	0.3006000000	0.4167000000	-1.26
12	Ο	0.6394000000	0.9728000000	0.4167000000	-1.26
13	0	0.9728000000	0.33333333333	0.5833000000	-1.26
14	0	0.6666666666	0.6394000000	0.5833000000	-1.26
15	Ο	0.3606000000	0.0272000000	0.5833000000	-1.26
16	0	0.3606000000	0.3333000000	0.0833000000	-1.26
17	0	0.6666666666	0.0272000000	0.0833000000	-1.26
18	Ο	0.9728000000	0.6394000000	0.0833000000	-1.26

Координаты размноженных атомов в трансляциях маленькой ячейки (векторов a, b, c):

1 Al1 0.000 0.000 0.352

1296 156 4.6667 -0.6667 -0.8145

```
Текущий атом и атомы из сферы:
Номер атома = 1 Координаты: 0.000 0.000 0.352
по. номер атома из сферы координаты расстояние
```

1	3	0.000	0.000	0.148	2.00
2	6	0.333	0.667	0.315	2.79
3	8	0.333	0.667	0.519	3.50
4	11	0.667	0.333	0.481	3.22
5	12	0.667	0.333	0.185	3.50
6	47	-0.333	0.333	0.481	3.22
7	48	-0.333	0.333	0.185	3.50
8	150	0.333	-0.333	0.315	2.79
9	152	0.333	-0.333	0.519	3.50
10	186	-0.667	-0.333	0.315	2.79
11	188	-0.667	-0.333	0.519	3.50
12	191	-0.333	-0.667	0.481	3.22
13	192	-0.333	-0.667	0.185	3.50

Текущий атом и атомы из сферы: Номер атома = 192 Координаты: 3.667 3.333 0.185 по. номер атома из сферы координаты расстояние

1	137	3.333	2.667	0.019	3.50
2	138	3.333	2.667	0.315	3.22
3	181	3.000	3.000	0.352	3.50
4	183	3.000	3.000	0.148	2.79
5	185	3.333	3.667	0.019	3.50
6	186	3.333	3.667	0.315	3.22
7	190	3.667	3.333	-0.019	2.66
8	145	4.000	3.000	0.352	3.50

9	147	4.000	3.000	0.148	2.79
10	149	4.333	3.667	0.019	3.50
11	150	4.333	3.667	0.315	3.22
12	1	4.000	4.000	0.352	3.50
13	3	4.000	4.000	0.148	2.79

Total	time	limi	ted :	= 1 1	nin.		
no.ite	er Rf	Q Cu	irrei	nt sp	ent	time	(min.)
1	15.9	78	0.2	69	0.0	013	
2	9.67	7	0.2	79	0.0	013	
8	8.28	3	0.2	74	0.0	013	
51	5.86	2	0.2	80	0.0	016	
94	5.28	7	0.2	79	0.0	016	
The	estima	ate of	f ma	ax. it	er. =	= 0.35	5 mln.
105	2	5.21	5	0.28	32	0.00	44
258	5	4.60)7	0.27	79	0.00	96
806	7	4.51	4	0.28	34	0.02	55
241	79	3.65	57	0.27	76	0.07	40
281	46	3.65	51	0.27	76	0.08	57
283	66	3.15	51	0.27	76	0.08	65
108	935	3.12	21	0.27	77	0.32	45
269	504	3.01	8	0.27	77	0.79	87

Проведено 337900 случайных вбрасываний: (выход из цикла из цикла сл. вбрасываний по ограничению времени равного 1.0 мин)

Результаты 337899 случайных вбрасываний: номер наилучшего вбрасывания = 269504 затраченное время: 47.84 с. Q = 0.277 R-factor = 3.018 %

Итоговое распределение вероятности (m – кол-во связей): P (эксп.) P (теоретич.) 1000*delta P(m = 0) = 0.072017_0.077887_4.070

P(m=0)	=	0.072917	0.077887	-4.970
P(m = 1)	=	0.203125	0.202505	0.620
P(m=2)	=	0.244792	0.243006	1.786
P(m=3)	=	0.182292	0.178205	4.087

P(m	= 4) =	0.093	750 0.	089108	4.642
P(m	= 5) =	0.0312	250 0.0	032128	-0.878
P(m	= 6) =	0.0052	208 0.0	008896	-3.688
P(m	= 7) =	0.000	000 0.0	003422	-3.422
P(m	= 8) =	0.0104	417 0.0	006672	3.745
P(m	=9) =	0.0208	333 0.0	017849	2.984
P(m	= 10) =	0.0312	250 0.0	035643	-4.393
P(m	= 11) =	0.0468	875 0.0	048601	-1.726
P(m	= 12) =	0.0416	667 0.0	040501	1.166
P(m	= 13) =	0.0156	525 0.0	015577	0.048
Коор	динаты а	атомов	наилу	чшего	случайного ворасывания:
1	Cr119	1.67	2.33	0.48	
2	Cr131	2.67	2.33	0.48	
3	Cr22	1.67	0.33	0.98	
4	Cr189	3.67	3.33	0.69	
5	Cr97	0.00	2.00	0.35	
6	Cr158	1.00	3.00	0.65	
/	Cr56	0.33	1.67	0.52	
8	Cr166	1.67	3.33	0.98	
9	Cr125	2.33	2.67	0.02	
10	Criui	0.33	2.07	0.02	
11	Cr9	0.07	0.33	0.09	
12	Cr40	5.00 0.22	1.67	0.83	
15	Cr33	2 22	1.07	0.02	
14	Cr21	5.55 7.22	0.67	0.32	
15	Cr58	2.55	1 22	0.01	
17	Cr1	0.07	0.00	0.35	
18	Cr16A	1 33	3.67	0.55	
10	Cr104	0.67	2.07	0.92	
20	Cr163	1 33	3.67	0.90	
21	Cr124	2.00	2.00	0.81	
22	Cr168	1.67	3 33	0.19	
23	Cr55	0.33	1.67	0.81	
23	Cr150	0.33	3.67	0.31	
25	Cr63	1.00	1.00	0.15	
26	Cr171	2.00	3.00	0.15	
~0	~ / .		2.00		

27	Cr96	3.67	1.33	0.19
28	Cr35	2.67	0.33	0.48
29	Cr57	0.67	1.33	0.69
30	Cr110	1.00	2.00	0.65
31	Cr111	1.00	2.00	0.15

32 Cr33 2.67 0.33 0.69

Итоговая конфигурация после случайных вбрасываний.

no. Атом А/В атомы из окружения

1 Cr1 12 Al3 Al6 Al8 Al11 Al12 Al47 Al48 Cr150 Al152 Al186 Al188 Al191 Al192

192 A1192 2 A1137 A1138 A1181 A1183 A1185 A1186 A1190 A1145 A1147 A1149 Cr150 Cr1 A13

Затраты процессорного времени.

Расчет координат всех атомов по трансляциям 0.06

Расчет итераций 59.92

Суммарное время счета 59.98

Суммарное время счета (с): 59.98 с.

Общее время вычислений: 0 ч 0 мин 59.98 с.

Пример файла выходной информации data_for_gulp.

(фрагмент, полный листинг ≈66 страниц) conp opti prop phon nofreq cell 19.041 19.041 12.993 90.00 90.00 120.00 fractional

buck

```
O core O core 1437.028831 0.313123 0.048640 0.0 12
buck
Al core Al core 0.047457 0.064357 0.0 0.0 12.0 0 0 0
morse
Al core O core 6.138115 2.119270 0.684410 0.0 12.0
```

Программа GISTOGRAMMA для статистического анализа локальной структуры твердого раствора

Пример файла задания входной информации input

(ячейка 4×4×1 структурного типа корунда, содержащая 192 катиона и 288 кислородов, в катионной подрешетке – 96 атомов Cr и 96 атомов Al, распределенных по позициям с помощью программы BINAR). Конечные структурные параметры получены после минимизации энергии по программе GULP).

19.405694 19.408378 13.298616 89.997542 89.998295 120.000145 – a,b,c,alpha,beta,gamma

- Al катион А
- Cr катион В
- О анион
- 1.7 2.15 расстояния А(В)-О от 1.7 до 2.15
- 2.6 3.8 расстояния A(B)-A(B) от 2.6 до 3.8
- 2. 3.1 расстояния О О от 2. до 3.

```
0.01 – шаг разбиения гистограммы
```

480 – кол-во атомов

All	c	0.000000	0.000000	0.352200	0.000000
Cr2	c	0.999273	0.999728	0.646215	0.000000
Al3	c	0.998576	0.997933	0.150095	0.000000
Cr4	c	0.997871	0.997981	0.853647	0.000000
Cr11	c	0.081646	0.165338	0.022158	0.000000
Al12	с	0.080839	0.163812	0.315515	0.000000
*****	***	*******	*******	*****	

```
разрыв
```

```
************
```

```
О478 с 0.839664 0.833737 0.085957 0.000000
О479 с 0.917001 0.760302 0.087165 0.000000
О480 с 0.993127 0.910158 0.085681 0.000000
Формат задания координат: до 10 знаков после запятой.
Координаты даются относительно векторов ячейки a, b, c.
```

Вывод информации

В результате работы программы создаются несколько файлов, в данном случае с названиями:

• файл с названием О, содержащий выборку по координатам анионов;

• файл с названием Al, содержащий выборку по координатам катионов сорта A;

• файл с названием Cr, содержащий выборку по координатам катионов сорта B;

• файлы с названиями «A-A», «A-B», «B-B» и «O-O», содержащие информацию о связях катион-катион и анион-анион во второй координационной сфере соответствующих пар атомов в сверхъячейке (с учетом краевых трансляций);

• файлы с названиями «А-О» и «В-О», содержащие информацию о связях катион-анион в первой координационной сфере соответствующих пар атомов в сверхъячейке (с учетом краевых трансляций);

• файл с названием output, содержащий контрольную информацию.

Файл output

19.405693 19.408379 13.298616 89.997543 89.998299 120.000145 - a, b, c, alpha, beta, gamma АІ – катион А Cr - катион В О – анион 1.70 2.15 – расстояния А(В)-О от 1.7 до 2.15 2.60 3.80 - расстояния A(B)-A(B) от 2.6 до 3.8 2.00 3.10 – расстояния О – О от 2. до 3. 0.010 – шаг кармашка гистограммы 480 - кол-во атомов Контроль данных: 96 - кол-во катиона Al 96 - кол-во катиона Сг 288 – кол-во аниона О 480 - k1 + k2 + k3All 0.000000E+00 0.000000E+00 0.3522000 A1474 0.9161800 0.8337560 0.1885450 Cr2 0.9992730 0.9997280 0.6462150 Cr473 0.9173990 0.8342230 0.4800870

 О5
 7.5078003E-02
 0.9986200
 0.2519040

 О480
 0.9931270
 0.9101580
 8.5680999E-02

 Всего расстояний в гистограммах катион-катион = 1894

 Всего расстояний в гистограммах катион-анион = 1152

 Всего расстояний в гистограммах анион-анион = 3456

Файл Al-Al (фрагмент)

Гистограмма для катионов: Al – Al

Всего катионов - 96

Атомы, расстояния между которыми попадают в заданный интервал: 2.60 3.80

no. name X Y Z R

Окружение для А11 0.000000 0.000000 0.352200

1 #Al3 -.001424 -.002067 0.150095 R = 2.688 (#- атом, полученный в результате трансляционных переносов)

,			•	•			-	
2	Al12	0.080839	0.163812	0.315515	R	=	2.796	
3	Al14	0.081536	0.167524	0.519248	R	=	3.587	
4	Al23	0.162682	0.080547	0.479466	R	=	3.216	
5	Al24	0.162999	0.080423	0.189117	R	=	3.494	
6	#A1113	083738	0.082301	0.480710	R	=	3.272	
7	#Al114	082797	0.082636	0.188309	R	=	3.533	
8	#A1372	0.082508	082968	0.315519	R	=	2.824	
9	#A1374	0.084313	083319	0.518350	R	=	3.580	
10	#A1462	166123	083319	0.313200	R	×	2.840	
11	#Al474	083820	166244	0.188545	R	=	3.542	
	Окруж	ение для Al	3 0.998576	0.997933 0.	150	095		
1	#A11	1.000000	1.000000	0.352200	R	=	2.688	
2	#Al12	1.080839	1.163812	0.315515	R	Ξ	3.552	
3	#A124	1.162999	1.080423	0.189117	R	=	2.812	
4	#Al114	0.917203	1.082636	0.188309	R	=	2.837	
5	#Al371	1.081843	0.915217	0.021956	R	=	3.269	
6	#A1372	1.082508	0.917032	0.315519	R	=	3.538	

2	#A1371	1.081843	0.915217	0.021956	к	=	3.209
6	#A1372	1.082508	0.917032	0.315519	R	=	3.538
7	Al461	0.834606	0.915777	0.020155	R	=	3.253
8	Al462	0.833877	0.916681	0.313200	R	=	3.517
9	#A1472	0.916919	0.833564	015334	R	=	3.532
10	A1474	0.916180	0.833756	0.188545	R	=	2.806

разрыв *************************

Гистограмма: по. варианты частоты

1 2.600 0 2 2.610 0 3 2.620 0

- 4 2.630 0

разрыв

90	3.490	4
91	3.500	4
92	3.510	12
93	3.520	20
94	3.530	28
95	3.540	28
96	3.550	28
97	3.560	30
98	3.570	38
99	3.580	40
100	3.590	24
101	3.600	16
102	3.610	14
103	3.620	8
104	3.630	4
105	3.640	2
106	3.650	0
107	3.660	0
108	3.670	0
109	3.680	0
110	3.690	0
111	3.700	0
112	3.710	0
113	3.720	0
114	3.730	0
115	3.740	0
116	3.750	0
117	3.760	0

118 3.770 0 119 3.780 0 120 3.790 0 Bcero = 646

Программа RELAX для оценки сдвигаемостей атомов из своих регулярных позиций и расчета податливости катионных позиций в структуре

Пример файла задания входной информации input

(ячейка 4×4×1 структурного типа корунда, содержащая 192 катиона и 288 кислородов, в катионной подрешетке – 96 атомов Cr и 96 атомов Al, распределенных по позициям с помощью программы BINAR). Конечные структурные параметры получены после минимизации энергии по программе GULP).

19.40838 19.40838 13.2866 90.0 90.0 120. – a,b,c,alpha,beta,gamma исходные параметры

19.407069 19.408045 13.298317 90.01302 89.99442 120.00543 – a, b, c, alpha, beta, gamma параметры после оптимизации

```
_____
```

3.5 – радиус сферы, по которой проводится анализ смещения атома

2.2 – радиус ближайшего окружения

3 - кол-во разных атомов

Cr – имя катиона

Al – имя катиона

О – имя аниона

1.99055 – среднее расстояние катион1-анион (в нашем случае Cr-O в эсколаите)

1.91175 – среднее расстояние катион2-анион (в нашем случае Al-O в корунде)

0 – печать координат исходных атомов (до GULPa) (0 – нет, 1 – да)

- 0 печать координат исходных атомов (после GULPa) (0 нет, 1 да)
- 0 печать подправленных координат (после GULPa) (0 нет, 1 да)
- 0 печать координат размноженных атомов (до GULPa) (0 нет, 1 да)

0 – печать координат размноженных атомов (после GULPa) (0 – нет, 1 – да)

1 – печать для каждого атома координат атомов, попавших в сферу (0 – нет, 1 – да)

```
1 – печать W(i) для всех атомов подряд (0 – нет, 1 – да)
1 – печать W(i) по возрастанию (0 – нет, 1 – да)
1 – печать W(i) по именам атомов (0 – нет, 1 – да)
1 – печать статистики
480 – кол-во атомов (исходный массив)
1 Cr1 0.000000 0.000000 0.352200
2 Cr2 0.000000 0.000000 0.647800
```

 3
 A13
 0.000000
 0.000000
 0.147800

 4
 A14
 0.000000
 0.000000
 0.852200

5 Al11 0.083325 0.166675 0.018900

разрыв

479 О479 0.916675 0.756800 0.083300 480 О480 0.993200 0.909850 0.083300 Конечный массив

1	Cr1	0.000000	0.000000	0.352200
2	Cr2	0.000886	0.000732	0.648659
3	Al3	0.000077	0.999545	0.147911
4	Al4	0.000805	0.998969	0.852098
5	Al11	0.084142	0.164744	0.018168
***	*****	*********	*******	*****

разрыв

479 O479 0.915000 0.757170 0.080479 480 O480 0.991268 0.909384 0.084423

Вывод информации

В результате работы программы создается файл с названием output.

В зависимости от ключей входного файла он может содержать следующую информацию:

- координаты исходного массива
- координаты конечного массива
- координаты атомов, попавших в сферу для каждого атома
- ω_i для всех атомов, по сортам, по возрастанию
- податливость всех катионных позиций

Файл output

Значения W по атомам:

no.	ИМЯ	среднее-W	податливость
1	Cr463	0.00075	28.34 %
2	Cr41	0.00076	16.60 %
3	Cr64	0.00079	28.71 %
4	Cr191	0.00080	20.49 %
5	Cr101	0.00087	22.19 %
6	Cr221	0.00096	26.54 %
7	Cr52	0.00107	15.87 %
8	Cr202	0.00107	23.78 %
9	Cr371	0.00116	27.79 %

разрыв

атом Cr: среднее W – 0.00196 сигма – 0.00063 ******

разрыв **************

атом Al: среднее W – 0.00191 сигма – 0.00074 ******

разрыв ******

атом О: среднее W - 0.00380 сигма - 0.00600

Программа VOLUME для геометрического анализа полиэдров

1. Пример файла задания входной информации inp.dat

Строка	Комментарий
test	Название
19.0064	а – параметры системы координат
19.0064	b
13.009067	С
90.000000	α
90.000000	β
120.00000	γ
6	Координационное число (6 – октаэдр, 4 – тетраэдр)
0.0	<i>х</i> – координаты центрального атома
0.0	У
0.352050	Z

Al	символьная метка центрального атома
0.083333	<i>х</i> – координаты лиганда 1
0.000000	y
0.250	Z
01	символьная метка лиганда 1
0.000000	<i>х</i> – координаты лиганда 2
0.083333	y
0.250	Z
O2	символьная метка лиганда 2
0.083333	<i>х</i> – координаты лиганда 3
0.083333	y
0.416667	Z
O3	символьная метка лиганда 3
0.00	<i>х</i> – координаты лиганда 4
-0.083333	y
0.416667	Z
O4	символьная метка лиганда 4
-0.083333	<i>х</i> – координаты лиганда 5
-0.083333	y
0.250	Ζ
O5	символьная метка лиганда 5
-0.083333	<i>х</i> – координаты лиганда 6
0	y
0.416667	Z
06	символьная метка лиганда 6
0	0 - закончить ввод, либо 6(4) - ввод следующего по-
	лиэдра

2. Вывод информации

В результате работы программы создается файл с названием output.

Пример файла output

test	
CELL CONSTANTS 19.00640 19.00640 13.00907	Печать контроль-
CELL CONSTANTS 90.00000 90.00000 120.00000	ной информации
CATION: A1.00000.00000.35205	из файла inp.dat

1	01	.08333	.00000	.25000
2	O2	.00000	.08333	.25000
3	03	.08333	.08333	.41667

4	04	.000	00	08333 .4	1667		
5	05	083	3330	08333 .2	5000		
6	06	083	333 .0	.4 0000	1667		
AT	OMS		D	ISTANCE	5	ANGLE	hautor Montores
I	J	0-2	[0-J	I-J	1-0-J	Чых расстояний и
1	2	2.0)6666	2.06666	2.74333	83.167	У СЛОВ в коорлина-
1	3	2.0)6666	1.79311	2.68508	87.861	¹ ионном полиздре
1	4	2.0)6666	1.79311	2.68507	87.861	1
1	5	2.0)6666	2.06666	2.74333	83.167	
1	6	2.0)6666	1.79311	3.83868	167.987	
2	3	2.0)6666	1.79311	2.68508	87.861	
2	4	2.0)6666	1.79311	3.83868	167.987	
2	5	2.0)6666	2.06666	2.74333	83.167	
2	6	2.0)6666	1.79311	2.68507	87.861	
3	4	1.7	79311	1.79311	2.74333	99.808	
3	5	1.7	79311	2.06666	3.83868	167.987	
3	6	1.7	79311	1.79311	2.74333	99.808	
4	5	1.7	79311	2.06666	2.68508	87.861	
4	6	1.7	79311	1.79311	2.74333	99.808	
5	6	2.0)6666	1.79311	2.68508	87.861	
]]	FACE		PL	ANE NOI	RMAL	AREA	Расчеткоорлинат
BV		JTS	0X		07		нормалей к гра-
$\frac{DT}{1}$	$\frac{101}{2}$	13	81346	46965	3/308	3 16619	ням и площадей
1	$\frac{2}{2}$	5	00000	00000	1.00000	3 25878	граней полиэдра
1	2	1	81346	- 46965	34308	3 16619	
1	1	5	00000	- 93931	- 34308	3 16619	
$\frac{1}{2}$	3	6	00000	- 93931	- 34308	3 16619	
$\frac{2}{2}$	5	6	- 8134	6 46965	- 34308	3 16619	
-	4	6	00000	00000	-1 00000	3 25878	
<u>-</u>	5	6	.81346	46965	34308	3.16619	

POLYHEDRAL VOLUME 9.42085 QUAD.ELONG. 1.01657

ANGLE VARIANCE 41.08363

Объем полиздра квадратичное удлинение *qе* угловая дисторсия *av*

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 БИБЛИОТЕКИ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.1. НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ НАБОРЫ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

2.1.1. Библиотека потенциалов Буша

<u>Литературный источник:</u> [T.S.Bush, J.D.Gale, C.R.A.Catlow and P.D. Battle J. Mater Chem., 4, 831-837 (1994)].

Краткое описание набора потенциалов: ионная модель с формальными зарядами на атомах с использованием оболочечной модели с сильно поляризованным ионом O²⁻. Короткодействующие потенциалы задаются в форме потенциала Букингема. Для моделирования твердых растворов модель непригодна. Модель может быть рекомендована для моделирования кристаллических структур и свойств оксидов с высокой степенью ионности Me-O связи и в качестве стартовой для последующего уточнения параметров потенциала при введении нецелочисленных зарядов на атомах. Параметры потенциалов приведены в табл. П-1.

Библиотека табулирована в программе GULP и может быть задана ключевой строкой: «library bush» без дальнейшей спецификации набора потенциалов.

3	Заряды частиц (species), e; core – частица остов, shel – частица оболочка													
Метка	Тип	Заряд	Мет- ка	Тип	Заряд	Метка	Тип	Заряд	Метка	Тип	Заряд			
Li	core	1.000	Ba	core	0.169	Y	core	3.000	Eu	core	-0.991			
Na	core	1.000	Ba	shel	1.831	La	core	5.149	Eu	shel	3.991			
K	core	1.000	Fe	core	1.971	La	shel	-2.149	Tb	core	-0.972			
Mg	core	1.580	Fe	shel	1.029	Pr	core	1.678	Tb	shel	3.972			
Mg	shel	0.420	Ti	core	2.332	Pr	shel	1.322	Yb	core	-0.278			
Ca	core	0.719	Ti	shel	1.668	Nd	core	1.678	Yb	shel	3.278			
Ca	shel	1.281	Al	core	0.043	Nd	shel	1.322	0	core	0.513			

Таблица II-1. Параметры межатомных потенциалов библиотеки Буша (см. табл. 1.1).

Sr	core	0.10	69	Al	shel	2.957	(Gd	coi	re -().973		0	sh	el	-2.513
Sr	shel	1.83	31	Ga	core	3.000	(Gd	she	el 3	.973					
					По	тенциал	ы Б	букин	пем	ia						
Метка	ΤŁ	ш	Me	етка	Тип	А, э	B	p.	, Å	C	, эВ/.	Å	R _{MH}	", Å	1	R _{макс} , Å
Li	co	re	_	0	shel	426.4	80	0.3	000) T	0.00		0	0.0		10.0
Na	co	re		0	shel	1271.	504	0.3	000)	0.00		0	.0		10.0
K	co	re		0_	shel	3587.	570	0.3	000)	0.00		0	.0		10.0
Mg	sh	el		0	shel	2457.	243	0.2	610)	0.00		0	.0		10.0
Ca	sh	el		0	shel	2272.	741	0.2	:98 <i>6</i>	5	0.00		0	.0		10.0
Sr	sh	el	-	0	shel	1956.	702	0.3	252	2	0.00		0	.0		10.0
Ba	sh	el		0	shel	4818.	416	0.3	067	7	0.00		0	.0		10.0
Fe	sh	el	_ (0	shel	3219.	335	0.2	.641	1	0.00		0	.0		10.0
Ti	sh	el		0	shel	2088.	107	0.2	888	3	0.00		0.0			10.0
Al	sh	el	(0	shel	2409.	2409.505		649)	0.00		0.0			10.0
Ga	co	re		0	shel	2339.	2339.776		2742	2	0.00		0.0			10.0
Y	co	re		0	shel	1519.	1519.279		291	ιŢ	0.00		0.0			10.0
La	sh	el	. (0	shel	5436.	827	0.2	.939	9 0.00			0.0			10.0
Pr	sh	el		0	shel	13431	.118	3 0.2	0.2557 0.00			0.0		_	10.0	
Nd	sh	el	- (0	shel	13084	.217	0.2	.550)	0.00		0	.0		10.0
Gd	sh	el		0	shel	866.3	39	0.3	770)	0.00		0	.0		10.0
Eu	sh	el	(0	shel	847.8	68	0.3	791	[0.00		0	.0		10.0
Tb	sh	el		0	shel	845.1	37	0.3	750)	0.00		0	.0		10.0
Yb	sh	el		0	shel	991.0	29	0.3	515	5	0.00		0	.0		10.0
0	sh	el		0	shel	25.4	10	0.6	5937	7	32.32	2	0	.0		120
		E	Зну	гриат	томные і	ютенци	алы	типа	a «II	іружі	ина»,	эΒ	/Ų			
core- shel	1	k2	cc sl	ore- hel	k ₂	core-sh	el	<i>k</i> ₂		cor she	e- el	k	2	core she	e- ;	k ₂
Mg	349	9.95	Ē	Ba	34.05	Al	1	403.9	8	No	Nd 302		2.35 Tb		,	299.98
Ca	34	.05	I	Fe	179.58	La		173.9	90	Ge	d	299.96		Yt	,	308.91
Sr	21	.53	1	Ti 🔰	253.60	Pr		302.3	36	Εı	1	304	.92	0		20.53

2.1.2. Библиотека потенциалов Кэтлоу

<u>Литературный источник:</u> (1) *К.Р.Schroder, J.Sauer, M.Leslie, C.R.A.Catlow and J.M.Thomas*, Chem. Phys. Lett., 188 (1992) 320; 2) *J.D.Gale and N.J.Henson*, JCS Faraday Trans., 90 (1994) 3175.

<u>Краткое описание набора потенциалов:</u> ионная модель с формальными зарядами на атомах с использованием оболочечной модели для иона O^2 . Короткодействующие потенциалы задаются в форме потенциала Букингема. Дополнительно вводятся гидроксил-анион и протон. Короткодействующие потенциалы задаются в форме потенциала Букингема. Взаимодействие между протоном и гидроксилом в молекуле воды описывается потенциалом Морзе. Внутри SiO₄ тетраэдра вводится трехчастичный потенциал при кремнии. Для моделирования твердых растворов модель непригодна. Модель может быть рекомендована для моделирования кристаллических структур и свойств силикатов, фосфатов, оксидов и гидроксидов, а также в качестве стартовой для последующего уточнения параметров потенциалов приведены в табл. П-2. Библиотека табулирована в программе GULP и может быть задана ключевой строкой: «library catlow» без дальнейшей спецификации набора потенциалов.

	Заряды частиц (species), e; core – частица остов, shel – частица оболочка												
Мет- ка	Ти	п Зар	яд	Метка	Тип	Заряд	Me	ска Тип Зај		Заряд	Метка	Тип	Заряд
Mg	cor	e 2.	0	Si	core	4.0	0_0)2-	2- core 0.86902		0_ОН	core	-1.426
Al	cor	e 3.	0	Р	core	5.0	0_0	02- shel		-2.86902	Н_ОН	core	0.426
Потенциалы Букингема													
Метн	ka 🛛	Тип	N	Летка	Тип	А, э	B	Ŗ	, Å	С, эВ/Å ⁶	<i>R</i> _{мин} , <i>А</i>	1	R _{Make} , Å
Mg		core	C	0_02-	shel	946.6	527	0.3	1813	0.00	0.0		10.0
Al		core	C	0_02-	shel	1460	.3	0.29912		0.00	0.0		10.0
Al		core	(D_OH	core	1142.	2.678 0		9912	0.00	0.00 0.0		10.0
Si		core	0	0_02-	shel	1283.	907	7 0.3205		10.66158	0.0		10.0
Si		core	()_OH	core	983.5	57	0.32052		.32052 10.66158			10.0
Р		core	C	0_02-	shel	877.3	40	0.3	5940	0.00	0.0		10.0
0_0	2-	shel	C	0_02-	shel	2276	4.0	0.	.149	27.879	0.0		12.0
0_0	2-	shel	0	D_OH	core	2276	4.0	0	.149	27.879	0.0		12.0
0_0	H	core	0	D_OH	core	2276	4.0	0.	.149	27.879	0.0		12.0
						Потенн	циал	Mo	рзе		•		
Мети	ca	Тип	N	Летка	Тип	D, э	В	σ_{i}	, Å⁻¹	<i>R</i> ₀ , Å	<i>R</i> _{мин} , А		R _{Make} , Å
0_0	H	core	ŀ	I_OH	core	7.052	25	2.	1986	0.9485	1.0		1.4

Таблица П-2. Параметры межатомных потенциалов библиотеки Буша (см. табл. 1.1).

	Внутриатомный потенциал типа «пружина», эВ/Å2												
		C	core-sl	nel			k_2						
			0_02	2-		74.92							
	Угловой трехчастичный гармонический потенциал												
Мет- ка 1	Тип	Мет- ка 2	Тип	Метка 3	Тип	<i>k</i> ₂ , эВ	Θ ₀ , гра- дусы	Макс. <i>R</i> ₁₋₂ , Å	Макс. <i>R</i> ₁₋₃ , Å	Макс. <i>R</i> ₂₋₃ , Å			
Si	core	0_02-	shel	0_02-	shel	2.09724	109.47	1.9	1.9	3.5			
Si	core	O_OH	core	0_02-	shel	2.09724	109.47	1.9	1.9	3.5			
Al	core	0_02-	shel	0_02-	shel	2.09724	109.47	1.9	1.9	3.5			
Al	core	O_OH	core	0_02-	shel	2.09724	109.47	1.9	1.9	3.5			

2.1.3. Библиотека потенциалов Льюиса

<u>Литературный источник:</u> G.V. Lewis and C.R.A. Catlow, J. Phys. C: Solid State Phys., 18, 1149-1161 (1985).

<u>Краткое описание набора потенциалов:</u> ионная модель с формальными зарядами на атомах с использованием оболочечной модели на анионе O²⁻. Короткодействующие потенциалы задаются в форме потенциала Букингема. Для моделирования твердых растворов модель пригодна только в случае снятия дисперсионного взаимодействия в потенциале O-O. Модель может быть рекомендована для моделирования кристаллических структур и свойств силикатов (с использованием Si-O взаимодействия библиотеки Кэтлоу) и оксидов большого числа двух-, трех- и четырехвалентных катионов, а также в качестве стартовой для последующего уточнения параметров потенциала при введении нецелочисленных зарядов на атомах. Параметры потенциалов приведены в табл. П-3. Библиотека табулирована в программе GULP и может быть задана ключевой строкой: «library lewis» без дальнейшей спецификации набора потенциалов.

Таблица II-3. Параметры межатомных потенциалов библиотеки Льюиса (см. табл. 1.1),

Заряды частиц (species), e; core – частица остов, shel – частица оболочка												
Метка	Тип	За- ряд	Метка	Тип	За- ряд	Метка	Тип	За- ряд	Метка	Тип	Заряд	
Ca_2+	core	2.0	Ni_2+	core	2.0	Th_4+	core	4.0	Gd_3+	core	3.0	
Sc_2+	core	2.0	Zn_2+	core	2.0	U_4+	core	4.0	Ho_3+	core	3.0	
Ti_2+	core	2.0	Zr_4+	core	4.0	Sc_3+	core	3.0	Yb_3+	core	3.0	
V_2+	core	2.0	Cd_2+	core	2.0	Mn	3+	core	3.0	Lu_3+	core	3.0
--------	------	-------	-------	------	-------	-------------	------	-------	---------------------------------------	-------	-------------------------	-----------------------
Cr_2+	core	2.0	Hf_4+	core	4.0	Y	3+	core	3.0	Pu_3+	core	3.0
Mn_2+	core	2.0	Ce_4+	core	4.0	La	_3+	core	3.0	0	core	0.86902
Fe_2+	core	2.0	Eu_2+	core	2.0	Nd	_3+	core	3.0	0	shel	-2.86902
Co_2+	core	2.0	Tb_4+	core	4.0	Eu	_3+	core	3.0			
			±	Пот	енциа	лы І	Буки	нгема	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
Метка	TE	III N	Летка	Тип	A, :	эB	ρ.,	Å	С, эВ/ Å ⁶		Å	R _{Make} , Å
Ca_2+	со	re	0	shel	122	7.7	0.3	372	0.0	0.0)	10.0
Sc_2+	co	re	0	shel	838	6.6	0.3	372	0.0	0.0)	10.0
Ti_2+	co	re	0	shel	633	.3	0.3	372	0.0	0.0		10.0
V_2+	co	re	0	shel	557	' .8	0.3	372	0.0	0.0)	10.0
Cr2+	co	re	0	shel	619	9.8	0.3	372	0.0	0.0		10.0
Mn_2+	co	re	0	shel	832	.7	0.3	372	0.0	0.0		10.0
Fe_2+	co	re	0	shel	725	.7	0.3	372	0.0	0.0)	10.0
Co_2+	co	re	0	shel	684	.9	0.3	372	0.0	0.0)	10.0
Ni_2+	co	re	0	shel	641	.2	0.3	372	0.0	0.0	$\overline{\mathbf{b}}$	10.0
Zn_2+	co	re	0	shel	700).3	0.3	372	0.0	0.0		10.0
Zr_4+	co	re	0	shel	145	3.8	0.	35	0.0	0.0)	10.0
_Cd_2+	co	re	0	shel	868	3.3	0.	35	0.0	0.0)	10.0
Hf_4+	co	re	0	shel	145	4.6	0.	35	0.0	0.0)	10.0
Ce_4+	co	re	0	shel	101	7.4	0.3	949	0.0	0.0		10.0
Eu_2+	co	re	0	shel	665	.2	0.3	949	0.0	0.0)	10.0
Tb_4+	co.	re	0	shel	905	.3	0.3	949	0.0	0.0)	10.0
Th_4+	co	re	0	shel	114	4.6	0.3	949	0.0	0.0)	10.0
U_4+	co	re	0	shel	105	5.0	0.3	949	0.0	0.0)	10.0
Sc_3+	co	re	0	shel	129	9.4	0.3	312	0.0	0.0)	10.0
Mn_3+	co	re	0	shel	125	7.9	0.3	214	0.0	0.0)	10.0
Y_3+	co	re	0	shel	134:	5.1	0.3	491	0.0	0.0)	10.0
La_3+	co	re	0	shel	143	9.7	0.3	651	0.0	0,0)	10.0
Nd_3+	co	re	0	shel	1379	9.9	0.3	601	0.0	0.0)	10.0
Eu_3+	co	re	0	shel	135	8.0	0.3	556	0.0	0.0)	10.0
Gd_3+	co	re	0	shel	133	5.8	0.3	551	0.0	0.0)	10.0
Ho_3+	co	re	0	shel	1350	0.2	0.3	487	0.0	0.0)	10.0
Yb_3+	co	re	0	shel	130	9.6	0.3	462	0.0	0.0)	10.0

í

Lu_3+	core	0	shel	1347.1	0.343	0.0	0.0	10.0		
Pu_3+	core	0	shel	1376.2	0.3593	0.0	0.0	10.0		
0	shel	0	shel	22764.0	0.149	27.879	0.0	12.0		
	Внутриатомный потенциал типа «пружина», эВ/Å ²									
	core-shel k ₂									
0						,	74.92			

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.2. НАБОРЫ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ, РАЗРАБОТАННЫЕ АВТОРАМИ

Набор потенциалов для моделирования купратов

Краткое описание набора потенциалов: Ионная модель с формальными зарядами на атомах. Все атомы представлены остовами. Короткодействующее взаимодействие задается совместным использованием потенциалов Букингема и Морзе, причем для потенциала Морзе значение параметра D отрицательно. Дополнительно вводится угловой трехчастичный потенциал О-Си-О. Модель может быть рекомендована для моделирования кристаллических структур для купратов, содержащих Си-О квадратные группировки. Параметры потенциалов приведены в табл. П-4.

Набор был опробован в работах: Eremin N.N., Leonyuk L.I., Urusov V.S., 1999, 2001.

	Потенциалы Букингема									
Метка	Тип	Метка	Тип	А, эВ	<i>ρ</i> , Å	С, эВ/Å ⁶	R _{мня} , Å	$R_{_{MAKC}}$, Å		
Ca	core	0	core	852.64	0.3437	0.0	0.0	8.0		
Sr	core	0	core	939.72	0.3484	0.0	0.0	8.0		
Ba	core	0	core	1207.80	0.3500	0.0	0.0	8.0		
Cu	core	0	core	1716.36	0.2884	0.0	0.0	8.0		
0	core	0	core	22764.3	0.1490	27.88	0.0	8.0		
				Потенциал	Морзе					
Метка	Тип	Метка	Тип	D, эВ	σ, Å-1	$R_0, \text{\AA}$	R _{мин} , Å	R _{Make} , Å		
Cu	core	0	core	-0.1822	0.7051	3.273	0.0	8.0		
Угловой трехчастичный гармонический потенциал										

Таблица П-4. Параметры межатомных потенциалов для моделирования купратов (см. табл. 1.1).

Метка 1	Тип	Метка 2	Тип	Метка 3	Тип	<i>k</i> ₂ , эВ/ рад ²	Θ ₀ , гра- дусы	Макс. <i>R</i> ₁₋₂ , Å	Макс. <i>R</i> ₁₋₃ , Å	Макс. <i>R</i> ₂₋₃ , Å
Cu	core	0	core	0	core	4.933	90	2.0	2.0	3.2
		Вну	триат	омный і	ютені	циал типа	«пружин	а», эВ/Ų		
	core-shel k_2									
0 74.92										

Набор потенциалов для моделирования оксидов и силикатов, а также соединений, содержащих ВеО₄-грунпировки

<u>Краткое описание набора потенциалов</u>: Согласованный набор межатомных потенциалов, который может быть использован для моделирования твердых растворов оксидов и силикатов. Используется частично-ковалентное приближение. Набор был опробован при моделировании структурных, упругих и термодинамических характеристик твердых растворов в системах Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Fe_2O_3 и Al_2BeO_4 - Cr_2BeO_4 - Fe_2BeO_4 , а также для структурного моделирования берилла, фенакита и цинкита. Параметры потенциалов приведены в табл. П-5.

Набор был опробован в работах: Еремин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С., 2008; Еремин Н.Н., Громалова Н.А., Урусов В.С., 2009; Колупаева С.В., Еремин Н.Н., Горяева А.М., 2011.

3	Заряды частиц (species), e; core – частица остов, shel – частица оболочка														
Метка	Тип	Заряд	Me	тка	Ти	п	Заряд	Мет	ка	Тип	За- ряд	Me	етка	Тип	Заряд
Al	core	0.10	C	r	cor	e	0.10	Fe		core	0.10	H	3e	core	1.26
Al	shel	1.79	C	r	she	21	1.79	Fe		shel	1.79		Si	core	2.52
Zn	core	1.26)	cor	e	-1.26		-						
	Потенциалы Букингема														
Метка	Ти	л Ме	тка	Ти	m		А, эВ	1		ρ, Å	C, a	6 6	R _{MH}	", Å	R _{макс} , Å
Al	she	1 4	71	sh	el		100.0)		0.2	0		()	12
Al	she	1 ()	co	re	128	8627.48	2976	0.1	144245	5 0		()	12
Cr	she	1 (Cr 🗌	sh	el		100.0)		0.2	0		()	12
Cr	she	1	2	co	re		4.5490-	42	0.:	542243	<u>8</u>] 0)	()	12

Таблица П-5. Параметры межатомных потенциалов для моделирования твердых растворов замещения

Fe	sh	el	F	e	shel		100	.0	().2		0		0		12
Fe	sh	el	C)	core	2	174.70)4274	0.2	2265		0		0		12
Fe	sh	el	C	r	shel		100	.0	().2	_	0		0		12
Fe	sh	el	A	1	shel	100.0		.0	0.2		0			0		12
Cr	sh	el	Al		shel	[100	.0	().2		0		0		12
Si	co	re	C		core		336	.0	0.3	3205		0		0		12
0	co	re	C)	core		4048.	394	0.2	7047		0		0		12
Be	co	re	C)	core	3.	4287.1	59373	0.13	9209		0		0		12
Zn	co	re	C)	core		34442	2.91	0.1	731		0		0		12
				J	Потен	циал М	орзе									
Метка	a Tr	ш	Me	гка	Тип	[D, 3	в	σ,	Å-1	R	, Å	R	мин, Å	R	akc, Å
Al	sh	el	C)	core	-	0.051	986	1.2		2	.61		0		12
Cr	sh	el	C	O con		0.025300		2	2.6	2	.54		0		12	
Fe	sh	el	C)	core		0.003	882	3	3.1	2	.61		0		12
			Угл	овой	трехч	act	гичны	й гармо	ниче	ский	поте	енциа	л			
Мет- ка 1	Тип	M	lетка 2	Тип	Mer 3	ка	Тип	k ₂ , эВ/	рад ²	Θ ₀ , г дус	 ра	Ман <i>R</i> ₁₋₂ ,	кс. Å	Макс <i>R</i> ₁₋₃ , А		Лакс. ? ₂₋₃ , Å
Be	core		0	core	0		core	1.093	978 109.4		47	1.70		1.70	Τ	3.00
Si	core		0	core	0	t	core	12.097	240	109.	47	1.80		1.80		3.20
Zn	Zn core O core O				0		core	1.093	978	109.	47	2.2	0	2.20		3.50
Внутриатомный потенциал типа «пружина», эВ/Å2																
core-shel										k ₂						
Al							36									
	Cr								16							
	Fe									4						

Набор потенциалов для моделирования диоксидов циркония и гафния

<u>Краткое описание набора потенциалов</u>: Согласованный набор межатомных потенциалов, который может быть использован для моделирования твердых растворов ZrO_2 -HfO₂. Используется частичноковалентное приближение. Набор был опробован при моделировании структурных и термодинамических характеристик полиморфных модификаций ZrO_2 и HfO₂. Параметры потенциалов приведены в табл. П-6.

<u>Набор был опробован в работе</u>: Горяева А.М., Еремин Н.Н., Урусов В.С. (2010)

3	Заряды частиц (species), e; core – частица остов, shel – частица оболочка											
Метка	Тип	За- ряд	Метка	Тип	Заряд	Метка	Тип	За- ряд	Метка	Тип	Заряд	
Zr	core	-0.60	Zr	shel	3.30	Hf	Hf core -0.60 Hf		Hf	shel	3.3	
0	core	-1.35										
				По	тенциа.	лы Буки	нгема	a				
Мет- ка	Мет- ка Тип Метка Тип А, эВ				, эВ	ρ, Å	(С, эВ/Ű	<i>R</i> _{мин} ,	Å	R _{Make} , Å	
Zr	Zr shell Zr core 2500.2				00.2	0.268	3	0.00	0.0		10.00	
Hf	Hf shell Hf core 2480.0				80.0	0.268	3	0.00	0.00		10.00	
0	core	0	core	ore 4800.3 0,2		0,225	5	0.00	0.00)	10.00	
Потенциал Морзе												
Мет- ка	Тип	Метка	Ти	π	D, эВ	σ, Å-	1	R ₀ , Å	 	Å	R _{макс} , Å	
Zr (Hf)	shell	Zr (Hf)	cor	re	0.25	2.40		2,32	0.00)	10.00	
		Угл	овой т	рехчас	гичный	гармон	ичесн	кий поте	нциал			
Мет- ка 1	Тип	Метка 2	Тип	Метка 3	Тип	k ₂ , эЕ рад ²	1	Θ ₀ , гра- дусы	Макс. R ₁₋₂ , Å	Мако R ₍₋₃ , Å	с. Макс. R ₂₋₃ , Å	
Zr (Hf) shell O core O core						0.35		58.0	2.2	2.2	3.2	
Внутриатомный потенци							а «пр	ужина»,	эВ/Ų			
core-shell						k,						
Zr (Hf)						17						

Таблица П-6. Параметры межатомных потенциалов

Набор потенциалов для моделирования форстерита

Краткое описание набора потенциалов: Набор межатомных потенциалов в частично ковалентном приближении, опробованный при моделировании структурных и термодинамических характеристик форстерита и его дефектов. Параметры потенциалов приведены в табл. П-7.

Набор был опробован в работе: Урусов В.С., Дудникова В.Б. (2011)

Таблица П-7. Эффективные заряды атомов и параметры потенциалов межатомного взаимодействия, использованные при моделировании структуры и свойств форстерита в ионной и ионно-ковалентной моделях

		Заряд	цы в ионно-кој	валентной	модели, е			
Mg1	Mg2		Si	01	02	03	OS	
1.62	1.65		3.17	1.63	1.63	1.59	-2.99	
Парамо	етры взаи	моде	йствия	Ион	нная	Ионно-ков	алентная	
Ma O			А, эВ	142	28.5	_		
Mg-O	S		ρ, Å	0.2	945	-		
Malio			А, эВ		-	895	5	
Mg1-O	MgI-OI _s		ρÅ		-	0.3	,	
Malio	2		А, эВ		-	700)	
{ Mg1-0	2 ₈		ρÅ		-	0.3		
Malo	2		А, эВ	-		762	2	
Nig1-O	s _s		ρÅ	-	-	0.3		
M-2.0	.1		А, эВ		-	877	7	
Mg2-0	1 _S		ρÅ		-	0.3013		
N 12 0	Mg2–O2 _s		А, эВ	-	-	890)	
Ivig2-O	2 _s	ρÅ		-	-	0.30	13	
Malo	2		А, эВ	-	-	920)	
NIg2-O	s _s		ρ,.Å		-	0.30	13	
			А, эВ	1283	.9073	553	2	
Si–O _s	5		ρ. Å	0.3	205	0.22	:4	
}			С, эВ Å ⁶	10.6	5616	15.	5	
			А, эВ	227	64.3	2456	5.9	
0 _s -0	s (p. Å	0.1	49	0.2	2	
			С, эВ Å ⁶	27	.88	77.	4	
			Оболочечи	ная модель				
0 _s -0	с		χ, эВ А-2	74.9	9204	199)	
		T	рехчастичное	взаимодей	ствие			
O _s -Si-	O _s			2.09	0724	3.8		
O _s -Mg1	-O _s	(а, эВ рад ⁻²			0.9		
O _s -Mg2-	-O _s					0.8		

предметный указатель

Al(OH) ₃ гиббсит сегрегация примеси Na ⁺	349-350
Al(OH) ₃ гиббсит сегрегация примеси К ⁺	349-350
Al _{0.67} Fe _{0.67} Cr _{0.67} O ₃ локальная структура твердого	314-322
раствора	
Al _{1.0} , Cr _{1.0} O ₃ локальная структура твердого раствора	314-322
Al _{1.0} , Fe _{1.0} O ₃ локальная структура твердого раствора	314-322
Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ твердый раствор свойства смешения	291-297
Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ твердый раствор свойства	291–297
смешения	
Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ твердый раствор свойства смешения	291–297
Al ₂ O ₃ корунд минимизация энергии атомизации	184–189
Al ₂ O ₃ корунд моделирование	206208
Al ₂ O ₃ корунд моделирование точечных дефектов	255–257
Al ₂ SiO ₅ андалузит моделирование	152, 155–163
Al ₂ SiO ₅ кианит минимизация энергии атомизации	189–192
Al ₂ SiO ₅ кианит моделирование	152, 155–163
Al ₂ SiO ₅ силлиманит моделирование	152, 155–163
Al ₂ SiO ₅ фазовая диаграмма	154
Al ₂ SiO ₅ фазы высокого давления моделирование	163-164
ВаСиО ₂ моделирование	143, 149
ВаО моделирование	229–232
Ве(Al,Cr) ₂ O ₄ александрит поверхностная энергия	350-358
граней	
Be ₂ SiO ₄ фенакит моделирование	215-219
Ве ₃ Аl ₂ [Si ₆ O ₁₈] берилл моделирование	215-219
BeAl ₂ O ₄ хризоберилл моделирование	208-215
BeAl ₂ O ₄ хризоберилл моделирование точечных	257-259
дефектов	
BeAl ₂ O ₄ хризоберилл поверхностная энергия	350358
граней	
BeAl ₂ O ₄ хризоберилл теоретический габитус	350358
420	

ВеА12О4-ВеСг2О4 твердый раствор свойства	297-306
смешения	
BeAl ^{M1} Cr ^{M2} O ₄ поверхностная энергия граней	350358
BeAl ^{M2} Cr ^{M1} O ₄ поверхностная энергия граней	350-358
BeCr ₂ O ₄ моделирование	210-215
BeCr ₂ O ₄ моделирование точечных дефектов	257-259
ВеСг ₂ О ₄ поверхностная энергия граней	350-358
ВеFe ₂ O ₄ моделирование	210-215
ВеFе ₂ O ₄ моделирование точечных дефектов	257-259
ВеFe ₂ O ₄ поверхностная энергия граней	350-358
ВеО бромеллит моделирование	208-211
ВеО бромеллит моделирование точечных дефектов	257-259
Ве _x Zn _{1-x} O локальная структура твердого раствора	332336
Ве(Al _{0.67} Cr _{0.33}) ^{M1} (Al _{0.33} Cr _{0.67}) ^{M2} О ₄ локальная	322330
структура твердого раствора	
Ве(Al _{0.67} Fe _{0.33}) ^{M1} (Al _{0.33} Fe _{0.67}) ^{M2} O ₄ локальная	322-330
структура твердого раствора	
С ₈ Н ₅ О ₄ К бифталат калия моделирование	179–183
Са _{0.5} Sr _{0.5} О локальная структура твердого раствора	310-314
Са ₂ СиО ₃ моделирование	143–144
СаСО ₃ кальцит гидратация поверхности	343-345
СаСО ₃ кальцит поверхностные энергии граней	344-345
CaCuO ₂ моделирование	143–144
СаО моделирование	229–232
СаО поверхностные энергии граней	339–343
CaSnOSiO ₄ малаяит минимизация энергии	192–199
атомизации	
Ca _x Sr _(1-x) О твердый раствор свойства смешения	275–284
Cr ₂ O ₃ эсколаит минимизация энергии атомизации	199–202
Cr ₂ O ₃ эсколаит моделирование	206–208
Cr ₂ O ₃ эсколаит моделирование точечных дефектов	255–257
CsZr ₂ (PO ₄) ₃ моделирование	170-175
Fe _{1.0} , Cr _{1.0} O ₃ локальная структура твердого раствора	314-322
Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ твердый раствор свойства смешения	291-297
Fe ₂ O ₃ гематит моделирование	206–208
Fe ₂ O ₃ гематит моделирование точечных дефектов	255-257
FeTiO ₃ ильменит дефекты моделирование	238–243
FrZr ₂ (PO ₄) ₃ гипотетическое соединение	170-175
HfO ₂ моделирование	216-221

KCl сильвин моделирование	232-234
КН ₂ РО ₄ дигидрофосфат калия моделирование	175-178
КН ₂ РО ₄ дигидрофосфат калия примеси	243-251
моделирование	
КZr ₂ (PO ₄) ₃ моделирование	170-175
LiZr ₂ (PO ₄) ₃ моделирование	170-175
Мg _{0.5} Ca _{0.5} О локальная структура твердого раствора	310-314
Mg ₂ SiO ₄ форстерит моделирование	259–262
Mg ₂ SiO ₄ форстерит моделирование точечных	262–267
	264 267
Mg ₂ 5104 форстерит оценка концентрации дефектов	204-207
мдо периклаз моделирование	229-232
МдО периклаз поверхностные энергии гранеи	339-343
Mg _x Ca _(1-x) О твердый раствор своиства смешения	275-284
Mn ₂ O ₃ курнакит минимизация энергии атомизации	199, 202–205
MnO манганозит минимизация энергии атомизации	199, 202–205
MnO моделирование	229–232
MnO ₂ пиролюзит минимизация энергии	199, 202–205
атомизации	
Na _{0.5} K _{0.5} Cl локальная структура твердого раствора	314–315
NaCl галит моделирование	232–234
NaCl–KCl твердый раствор свойства смешения	284–290
NaZr ₂ (PO ₄) ₃ (насикон) моделирование	170-175
RbZr ₂ (PO ₄) ₃ моделирование	170–175
SiO ₂ кварц минимизация энергии атомизации	184–189
SiO ₂ стишовит минимизация энергии атомизации	184–189
SnO ₂ касситерит – точечные дефекты	251-254
SnO ₂ касситерит моделирование	221-229
SnO ₂ касситерит примеси Fe моделирование	235-238
Sr _{1.19} Ca _{0.73} Cu ₂ O ₄ моделирование	143, 146
SrCuO ₂ моделирование	143–144
SrO моделирование	229–232
SrO поверхностные энергии граней	339–343
Sr _x Ba _(1-x) О твердый раствор свойства смешения	275–284
$Ti_{0.5}Sn_0 SO_2$ локальная структура твердого раствора	330-332
ТіО ₂ рутил – точечные дефекты моделирование	251-254
ТіО ₂ рутил моделирование	221-229
ZnO цинкит моделирование	332-336
ZrO ₂ бадделеит моделирование	217-221
The second secon	· · ·

ZrO ₂ моделирование	216-221
ZrO ₂ -HfO ₂ твердый раствор свойства смешения	306-308
ZrSiO ₄ циркон моделирование	268-272
ZrSiO ₄ циркон моделирование точечных дефектов	270-272
Аксельрод-Теллера потенциал	30, 38
атомистическое моделирование	12-14
банк структурных данных ICSD	11
банк структурных данных MINCRYST	11
Бейдера метод	47
ближнего порядка степень	89
Борна-Габера цикл	23
Борна–Ланде потенциал	33–34
Борна-Майера потенциал	30
Браве правило	75, 351-356
Бриллюэна зона	66
Букингема потенциал	30, 32–33
Буша библиотека потенциалов	16
Бюргерса вектор	71
вакансия	70
Вегарда правило	274
взаимодействие кулоновское	22, 27
Вульфа построение	76
габитус теоретический	76-81, 351-
	355
Гиббса энергия	85
Гилберта потенциал	44
Гольдшмидта-Ферсмана закон диагональных рядов	81
Гольдшмидта эмпирическое правило	81
градиент электрического поля	63-65, 97
графический интерфейс GDIS	98
Грина-Кристоффеля тензор	59
Грюнайзена параметр	21
Грюнайзена постоянная	21,69
Гука закон	56
Дебая модель	67
Дебая температура	59,67
дефект двумерный	69
дефект линейный	71
дефект нульмерный	69–70

дефект примесный	70
дефект собственный	7071
дефект точечный	70–71
дефект трехмерный	72
дислокация винтовая	71
дислокация краевая	71
Доннея–Харкера поправки	76
заряд атома эффективный	27, 46–49
каскад смещенных атомов	75, 270
квадратичное удлинение	137
квадрупольное расщепление	63–64
Киффер модель	68
кластерно-вариационный подход	92
комбинированный подход расчета поверхностной	351, 355
энергии	
компенсационный эффект	84
константы диэлектрические	61–62
константы инженерные	57
константы упругие	55–56
коэффициент термического расширения	21
критические условия смесимости	85
Кронекера символ	66
Кэтлоу библиотека потенциалов	16
Ламе константы	57
Лангмюра-Аррениуса уравнение изотермы	345
Леннард–Джонса потенциал	30, 33–34
Лондона формула	46
Льюиса библиотека потенциалов	16
Маделунга константа	28
Маргулиса параметр	91,273
матрица динамическая	65
метод DLS	12,13
метод DVLS	12
метод MEG	45
метод VLS	12
метод валентности связи	13
метод выравнивания электроотрицательностей	97
EEM	
метод молекулярной динамики	74–75

Миллера индексы	76, 81
минимизация структурной энергии	24–26
минимизация энергии атомизации	109–110
Модель ЕАМ	40
модель виртуального кристалла	86–91
модель феноменологическая	90
модель чередования связей	87–91
модуль всестороннего сжатия	44
модуль объемного сжатия	57
модуль сдвига	57
Монте-Карло метод	55,92
Морзе потенциал	30, 34–35
Мотта-Литтлтона модель	72–74
напряжение	56
Ньютона второй закон	74
Ньютона-Рафсона метод	94
оболочечная модель	37–38
оболочечно-стабилизированные анионы	52
ограничения геометрические	11
ограничения симметрийные	11
параметр взаимодействия	85, 90, 273
параметр жесткости	46
параметр мягкости	46
параметр релаксации	87, 134
параметр релаксации объемный	136
периодические цепочки связей	77
Пирсона критерий согласия	119
податливость позиции	88, 125
податливость позиции объемная	136
Полинга второе правило	13
Полинга постулат о среднеарифметическом	46
Полинга правило экономичности	11
Полинга пять правил	10
потенциал внеплоскостной	30, 39–40
потенциал гармонический	30, 34–35
потенциал дисперсионный	36–37
потенциал ионизации	21, 25–26,
	4446
потенциал кручения	30, 38-40

потенциал общий	30
потенциал полиномиальный	30, 33
потенциал пружинный	30
потенциал угловой трехчастичный	30, 38–39
принцип валентного и координационного баланса	12
принцип трансферабельности	41
принцип электронейтральности	12
пробная структура	11
программа AMBER	41
программа BINAR	119, 125–130
программа CASCADE	94, 96
программа DL_POLY	98
программа DMAREL	94
программа EMIN	94
программа ESFF	41
программа GISTOGRAMMA	125, 135–136
программа GULP	96–98
программа HADES	94
программа LATTICE	238
программа MARVIN	97–98
программа METADISE	98, 352–353
программа METAPOCS	94–96
программа MIDAS	94
программа MXDORTO	225
программа ODSS	125
программа PARAPOCS	94
программа РСК	94
программа PLUTO	94, 96
программа Relax	125, 132–135
программа SMASH	224
программа SPECTRA	68
программа UFF	41
программа UNISOFT	94
программа VALUES	104-109
программа Volume	125, 136–138
программа WMIN	94, 96
процедура QEq	226
процедура ЕЕМ	48, 177–178
Пуассона коэффициент	58

neorrors ab initio	12 14
	12-14 274
ретикунарная плотность грани	2) 4 75
Реусса усреднение	57
сивигаемость атома	132
	345
CKODOCTE DODEDEUHLY SEVEORIX ROTH	59
	59
сполотво к электрону	23
crement functions	89
степень излижнего порядка	24
степень ионизации	53
Таскора классификация поверуностей	78 - 79
Таскера классификация поверхностси	78-80
Таскера методика двух слосв	84
температура компенсационная	61 62
тензор диэлектрической проницаемости	11
теория плотненних упаковок	01
теория функционала плотности	10
	17
угловая дисторсия	157
у отсона сфера	56 50
упругие своиства	50-58
Фоигта усреднение	5/
фононныи спектр	65-69
Френеля эллипсоид	01
Френкеля пары	15, 252-272
Хартри-Фока метод	91
хемисороция	345-350
Хилла усреднение	57
Хиршфельда метод	48
частица-оболочка	37
частица-остов	37
Эвальда метод	28, 94
электроотрицательность орбитальная	48
энергия атомизации	22–25
энергия внутренняя	18
энергия колебательная	18–20
энергия магнитного взаимодействия	18
энергия межэлектронного взаимодействия	18

энергия переноса заряда	22-23, 25-26,
	99–108
энергия поверхностная	75–81
энергия присоединения	79–81
энергия решетки	22
энергия структурная	24–26, 35, 55
энергия сублимации	22
энергия сцепления статическая	18–19
энтальпия	22
энтальния смешения	82–84
энтропия	82–84
энтропия колебательная	82–84
энтропия конфигурационная	82-83
энтропия магнитная	82
энтропия смешения	82
эффект улавливания микропримеси	70
Юнга модуль	58
Юри–Брэдли потенциал	30, 38–39

Научное издание

Вадим Сергеевич Урусов, Николай Николаевич Еремин

Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов

Редактор издательства Л.В. Филлипова Макст Р.И. Недумов

Подписано к печати 04.05.2012. Формат 60х90 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 27,0. Тираж 400 экз.

Заказ 541тп. Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного электронного оригиналмакета в типографии ОАО «Альянс «Югполиграфиздат» ООО «Т-Пресс». 400001 г. Волгоград, ул. КИМ, 6. Тел./факс: (8442) 26-60-10, 97-48-21, 97-49-40.

> Издательство ГЕОС 125315, Москва, 1-й Амбулаторный пр., 7/3-114. Тел./факс: (495) 959-35-16, (499) 152-19-14 E-mail: geos-books@yandex.ru, www.geos-books.ru