

КОМПЬЮТЕРНОЕ АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМЕ $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{--BeCr}_2\text{O}_4\text{--BeFe}_2\text{O}_4$

Н. А. Громалова, Н. Н. Еремин, В. С. Урусов

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва,
gromalnat@mail.ru, neremin@mail.ru*

На основании разработанного в [Громалова и др., 2009] набора межатомных потенциалов для атомистического моделирования простых и сложных оксидов бериллия, был проведен анализ локальной структуры твердых растворов в системе: $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{--BeCr}_2\text{O}_4\text{--BeFe}_2\text{O}_4$. Расчеты велись в сверхячейке $4 \times 2 \times 2$ структурного типа оливина в пр.гр. $P1$ со снятой нетрансляционной симметрией, что обусловлено реальной структурой твердого раствора. Расчеты оптимальной атомной геометрии проводились по программе GULP 3.0, а анализ локальной структуры твердых растворов для различных катионных соотношений – по пакету компьютерных программ ODSS [Еремин и др., 2008]. Были построены гистограммы межатомных расстояний Me-Me, Me-O и O-O, объемов октаэдров MeO_6 , а также оценены значения податливостей катионных позиций и определены группы наиболее сдвигаемых из идеальных позиций атомов.

Анализ эквимоллярного состава показал, что две различные катионные позиции исключительно чувствительны к своему атомному заполнению: так, податливость позиции M2 составляет 65–85 % в случае вхождения катионов Al и лишь 5–25 % в случае вхождения ионов Cr (Fe), что позволяет сделать вывод: крупная позиция M2 значительно более «комфортная» для ионов Cr (Fe), чем для ионов Al. Таким образом, неоднократно наблюдаемое экспериментально [Rabadanov, Dudka, 1998; Rager et al., 1998; Weber 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 значительно меньшими структурными деформациями, чем противоположный вариант. Это является еще одним подтверждением необходимости учитывать при моделировании различные позиционные предпочтения в этом структурном типе.

Анализ податливостей объемов C_s^v и объемных релаксаций λ^v октаэдрических позиций показал, что объемные податливости значительно выше для «комфортных октаэдров» (M1 для атомов Al, M2 для атомов Cr, Fe), чем для «неудобных» (M2 для атомов Al, M1 для атомов Cr, Fe) (табл. 1).

Таблица 1

**Объемы MO_6 -октаэдров (Å^3), объемные податливости C_s^v , и объемные релаксации λ^v
в эквимоллярных твердых растворах $\text{Be}(\text{Al}_{0.67}\text{Cr}_{0.33})_{\text{M1}}(\text{Al}_{0.33}\text{Cr}_{0.67})_{\text{M2}}\text{O}_4$
и $\text{Be}(\text{Al}_{0.67}\text{Fe}_{0.33})_{\text{M1}}(\text{Al}_{0.33}\text{Fe}_{0.67})_{\text{M2}}\text{O}_4$**

Полиэдр	M1 в BeM_2O_4 $V, \text{Å}^3$	M1 твердый р-р, $V, \text{Å}^3$ (C_s^v, λ^v)	M2 в BeM_2O_4	M2 твердый р-р, $V, \text{Å}^3$ (C_s^v, λ^v)
AlO_6	8.877	9.070 (60 %, 40 %)	9.686	9.977 (38 %, 62 %)
CrO_6	9.846	9.630 (33 %, 67 %)	10.840	10.488 (92 %, 8 %)
AlO_6	8.877	9.134 (54 %, 46 %)	9.686	10.096 (38 %, 62 %)
FeO_6	10.295	9.991 (32 %, 68 %)	11.323	10.924 (73 %, 27 %)

Оценка сдвигаемостей ионов и податливостей катионных позиций в сверхячейке, проведенная по программе Relax, показала, что более крупная позиция M2 позволяет

катионам Al и Cr больше сдвигаться из своих регулярных позиций, чем позиция M1. Ионы Cr несколько более сдвигаемы, чем ионы Al, что согласуется с результатами расчета системы корунд – эсколаит [Талис и др., 2009]. Сдвигаемость ω кислородной подрешетки 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 – BeO_4 -тетраэдров, которые существенно ограничивают возможности атомов кислорода к смещению из своих идеальных позиций и вынуждает катионную Al-Cr подрешетку принимать большее участие в нахождении оптимального взаимного расположения атомов в твердом растворе заданного состава. Рассчитанные степени релаксации λ октаэдров в твердом растворе сопоставимы с ограниченными литературными экспериментальными данными [Langer et al., 1994; Taran et al., 2004]. При этом наблюдается четко выраженная корреляция зависимости λ от величины общей структурной единицы в изоморфной смеси, что является хорошей иллюстрацией правила содействия изоморфизма.

Работа получила финансирование грантов НШ-1880.2008.5 и РФФИ № 09-05-00403-а.

Литература

- Громалова Н. А., Еремин Н. Н., Урусов В. С.* // Всероссийская конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Миасс, 2009. Сборник тезисов. С. 124–126.
- Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С.* // Физика и химия стекла. Т. 34, № 1, 2008. С. 11–23.
- Талис Р. А. и др.* // Всероссийская конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Миасс, 2009. Сборник тезисов. С. 270–272.
- Langer K., Platonov A. N., Matsyuk S. S.* 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. 1994. P. 272–277.
- Rabadanov M. K., Dudka A. P.* On localization of impurity chromium ions in alexandrite // *Crystallogr. Rep.* V. 43, № 6. 1998. P. 991–994.
- Rager H., Bakhshandeh-Khiri A., Schmetzer K.* Investigation of the intracrystalline Cr^{3+} distribution in natural and synthetic alexandrites // *N. Jb. Miner. Mh.* V. 12. 1998. P. 545–557.
- Taran M. N., Langer K., Abs-Wumbach I., Frost D. J., Platonov A. N.* Local relaxation around $^{61}\text{Cr}^{3+}$ in synthetic pyrope-knorringite garnets, $^{81}\text{Mg}_3^{[6]}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x^{3+})_2^{[4]}\text{Si}_3\text{O}_{12}$, from electronic absorption spectra // *Phys. Chem. Miner.* V. 31. 2004. P. 650–657.
- Weber S.-U., Grodzicki M., Lottermoser W., Redhammer G. J., Tippelt G., Ponahlo J., Amthauer G.* ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy, X-ray single-crystal diffractometry, and electronic structure calculations on natural alexandrite // *Phys. Chem. Miner.* V. 34. 2007. P. 507–515.