

# КОМПЬЮТЕРНОЕ АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ – $\text{BeCr}_2\text{O}_4$

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

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова,  
Геологический факультет, [gromalnat@mail.ru](mailto:gromalnat@mail.ru), [neremin@mail.ru](mailto:neremin@mail.ru)

Хризоберилл  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  кристаллизуется в хорошо известном структурном типе оливина (пр. гр. *Pbnm*), в котором  $\frac{1}{2}$  октаэдрических пустот слегка искаженной гексагональной плотнейшей упаковки из атомов кислорода занята атомами Al, а  $\frac{1}{8}$  тетраэдрических – атомами Be. При этом атомы Al занимают две различные по симметрии октаэдрические позиции M1 ( $\bar{1}$ ) и M2 (*m*). Впервые структура хризоберилла была расшифрована еще в 1926 году Брэггом и с тех пор неоднократно уточнялась [Hazen, 1987]. Изоструктурный ему хромовый аналог  $\text{BeCr}_2\text{O}_4$ , с которым хризоберилл образует твердые растворы замещения, был изучен структурно в 1960 г. [Wei, Valkenburg, 1960]. Впоследствии кристаллическая структура  $\text{BeCr}_2\text{O}_4$  была уточнена в работе [Santoro, Newnham 1964]. Сведения о равновесиях в системе  $\text{BeO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{Cr}_2\text{O}_3$  представляют существенный интерес с точки зрения синтеза керамических материалов и оптических монокристаллов [Семи́н и др., 1976; Суворов и др., 1986; Vikin et al., 1981]. На основе фаз со структурой хризоберилла создан ряд перспективных материалов современной техники [Каминский и др., 1986], а также аналогов природного драгоценного камня – александрита [Wei, Valkenburg, 1960].

Для воспроизведения известных из эксперимента и предсказания еще неизученных кристаллических структур простых и сложных оксидов бериллия ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BeFe}_2\text{O}_4$ , а также бромеллита  $\text{BeO}$ ) нами был разработан набор частично ковалентных межатомных потенциалов [Еремин и др., 2008], отлично воспроизводящий структурные, упругие и термодинамические свойства этих соединений. Проведенные расчеты собственных и примесных дефектов в изучаемых соединениях позволили оценить энергию образования таких структурных несовершенств, как вакансионных ассоциатов по Шоттки, а также катионных и анионных пар Френкеля. 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 рассчитанная энергия образования Be-пар Френкеля в бромеллите хорошо согласуется с данными *ab-initio* расчета [Софронов А. А. и др., 2006]. Во всех соединениях анионные пары Френкеля являются наиболее энергетически затратными и их образование маловероятно.

Для расчетов структур и энергии твердых растворов  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  –  $\text{BeCr}_2\text{O}_4$  была выбрана сверхячейка  $4 \times 2 \times 2$  структурного типа оливина, с параметрами *a*, *b*, *c* ромбической ячейки равными (в случае  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ) 17.68 Å, 18.84 Å и 11.02 Å, соответственно. Такая ячейка содержит 128 атомов Al (Cr), 64 атома Be и 256 атомов O. Так как каждый атом Al (Cr) в рамках разработанной модели потенциалов состоит из 2 частиц (остов и оболочка), то общее число частиц в такой ячейке равно 576. При этом частицы никакими операциями нетрансляционной симметрии между собой не связываются (пр.гр. *P1*). Снятие симметрии обусловлено реальной структурой твердого раствора, допускающего атомные смещения и искажение параметров ячейки. Расчеты свойств смешения проводились по программе GULP 3.0 [Gale, Rohl, 2003] для различных катионных соотношений  $\text{Me}_1:\text{Me}_2 = 1:63, 1:31, 1:15, 3:13, 1:3, 5:11, 3:5, 1:1$  (всего 19 бинарных составов, из которых 2 – чистые компоненты и 17 – промежуточные).

Минимизация энергии межатомного взаимодействия для выбранных конфигураций твердого раствора и их дальнейшая обработка позволила получить такие свойства смешения, как энтальпия и энтропия смешения, отклонения от аддитивности объема и модуля сжатия. На основании этих данных был проведен расчет свободной энергии Гиббса и областей стабильности твердых растворов (критической температуры и пределов смешиваемости на основе обоих компонентов). Разработанный авторами пакет компьютерных программ ODSS [Еремин и др., 2008] позволил провести анализ локальной структуры эквимольного твердого раствора  $\text{Be}(\text{Al}_{1.0}, \text{Cr}_{1.0})\text{O}_4$ . Для него были построены гистограммы межатомных расстояний Me-Me, Me-O и O-O, а также оценены значения податливостей катионных позиций и определены группы наиболее смещаемых из идеальных позиций атомов.

*Работа получила финансирование фонда поддержки ведущих научных школ (грант № НШ-1880.2008.5).*

### Литература

- Еремин Н. Н., Громалова Н. А., Урусов В. С. // Тезисы докладов 27 научных чтений им. Н. В. Белова, Нижний Новгород, 2008. С. 59–61.*
- Еремин Н. Н., Деянов Р. З., Урусов В. С. Физика и химия стекла, 2008. Т. 34. № 1. С. 11–23.*
- Каминский А. А. и др., ред. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986.*
- Семин Е. Г., Зубенко Л. В., Зубенко В. П., Манаков В. М. // Журн. неорганической химии, 1976. Т. 21. № 1. С. 273.*
- Софронов А. А. и др. // Журнал структурной химии, 2006. Т. 47. № 4. С. 773–775.*
- Суворов С. А., Семин Е. Г., Гусаров В. В. // Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. 140 с.*
- Bikin G. V., Matrosov V. N., Syomin E. G., et al // J. Cryst. Growth. 1981. Vol. 52. P. 537.*
- Gale J. D. and Rohl A. L. Molecular Simulation, 2003. Vol. 29(5). P. 291–341.*
- Hazen R M. // Phys. Chem. Minerals. 1987. Vol. 14. P. 13–20.*
- Santoro R.P. and Newnham R.E. J. Am. Ceram. Soc., 1964. Vol. 47. P. 491-2.*
- Weir and Van Valkenburg J. Res. Nat. Bur. Stand., 1960. Vol. 64A. P. 103–106.*