

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ПРЕДСКАЗАНИЯ МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ

Н. Н. Еремин

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова,
Геологический факультет, neremin@mail.ru, neremin@geol.msu.ru*

Оформившись в 20-е годы прошлого века в качестве точной науки, кристаллохимия стала вырабатывать собственные методы теоретического прогноза. В настоящее время квантовохимическими и полуэмпирическими методами расчета достигнуты существенные успехи в области предсказания наиболее энергетически выгодной при заданных термодинамических условиях кристаллической структуры и ее физических свойств, таких как фононный спектр, механические свойства, пьезоэлектрические и т.д. Ряд этих свойств не всегда может быть измерен экспериментально, что повышает роль теоретического прогноза для решения широкого круга задач физики, химии и структурной минералогии. К сожалению, до последнего времени значительно меньше внимания уделялось проблеме теоретического предсказания морфологии кристаллов на современном уровне.

Напомним, что стандартные методики геометрического построения идеального теоретического габитуса были разработаны еще в XIX веке. Полученный теоретический габитус следует рассматривать как построение, выполненное только с учетом геометрических характеристик кристалла. Попытка внести поправку на анизотропию сил межатомного взаимодействия в кристаллической структуре была предпринята в середине XX века [Hartman, Perdok, 1955], когда была разработана полуколичественная модель, учитывающая наличие в структуре цепочек наиболее сильных связей. В последние годы появилась возможность проводить морфологические оценки на более строгой основе, используя энергетические представления с помощью метода атомистического моделирования. В работе [Tasker, 1979] для этих целей был разработан методический прием, общая схема которого приведена на рисунке 1. Объем кристалла разделяется изучаемой 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 (размерность – десятки Å). Атомам в этой области разрешено в процессе оптимизации смещаться из своих стартовых позиций. В области 2, имитирующей более глубокие слои кристалла и экранирующей кристалл от поверхности, содержится на порядок больше слоев (размерность – сотни Å). Энергии областей определяются как сумма энергий взаимодействий между всеми атомами в них. Тогда полная энергия кристалла содержащего два таких блока является суммой энергий взаимодействия в области 1 (E_{11}), области 2 (E_{22}) и энергией взаимодействия (E_{12}) между областью 1 и 2. Отметим, что в расчетах кристаллических поверхностей используют две энергетические характеристики грани – собственно поверхностную энергию $E_{нов}$ и так называемую энергию присоединения $E_{прис}$. Чаще используют первую величину, которая может быть признана мерой термодинамической стабильности грани кристалла и определяется в методике Таскера следующим образом:

$$E_{нов} = \frac{(E_{11} + \frac{1}{2}E_{12}) - E}{A}, \quad (1)$$

где E – полная энергия кристалла, состоящая из двух блоков, $(E_{11} + 1/2E_{12})$ – полная энергия кристалла с образованной поверхностью, A – площадь грани. Стабильные грани кристалла характеризуются малыми положительными величинами $E_{нов}$ (не больше несколь-

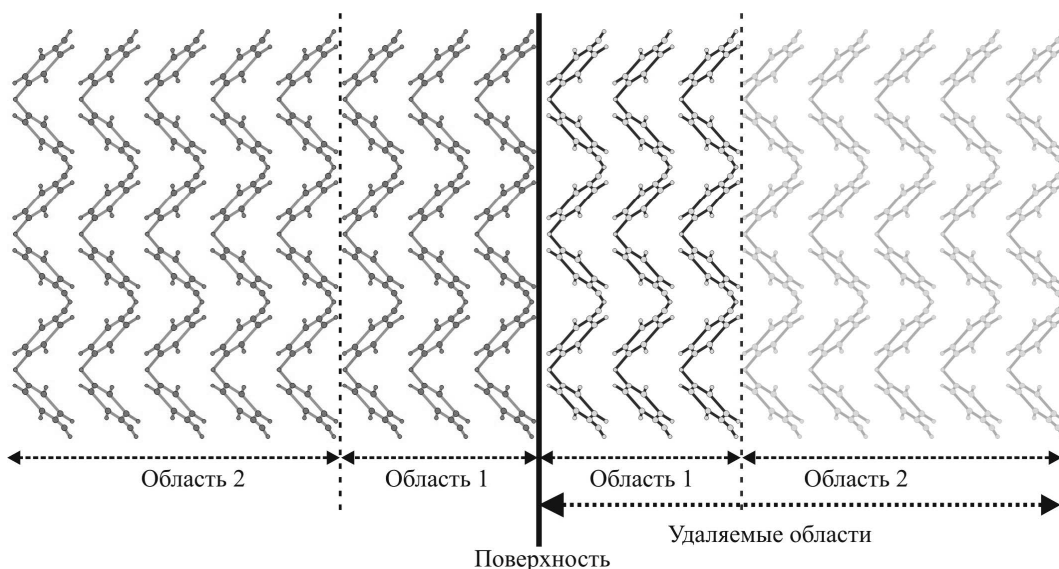


Рис. 1. Общая схема расчета поверхностной энергии грани кристалла.

ких Дж/м²). Для определения габитуса необходимо рассчитать энергии всех возможных граней, которые могут принимать участие в огранке. Давно известно, что в огранке кристалла принимают участие лишь грани с максимальными межплоскостными расстояниями (небольшие индексы Миллера). Дополнительному уменьшению числа вероятных граней способствует то обстоятельство, что заряженные грани обычно крайне нестабильны и характеризуются повышенными значениями $E_{нов}$. Конечный габитус кристалла формируется на основе известного построения Вульфа, согласно которому относительные расстояния от грани до начала координат пропорциональны величинам их поверхностных энергий. В итоге огранка кристалла определяется пересечением наиболее близко расположенных к центру плоскостей.

В докладе проведен анализ современных программ структурного моделирования, реализующих вышеописанную методику. Довольно долгое время единственной программой для таких расчетов являлся MARVIN [Gay, Rohl, 1995]. В настоящее время эта программа входит в состав вычислительного комплекса GULP [Gale, 2005] (начиная с версии 3.0). Альтернативой является программа METADISE [Parker et al., 1994].

Возможности метода продемонстрированы на теоретическом исследовании зависимости морфологии кристаллов александрита и хризоберилла от состава примесей, входящих в различные катионные позиции структуры. Показано, что использование расчетной информации о поверхностной энергии граней позволяет улучшить согласие идеальной и экспериментально наблюдаемой огранки кристаллов хризоберилла и александрита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-05-00403-а.

Литература

- Gale J. D. GULP: Capabilities and prospects // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 552–554.
- Gay D. H., Rohl A. L. 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. 1995. V. 91. P. 926–936.
- Hartman P., Perdok W. G. On the relations between structure and morphology of crystals // Acta Cryst. 1955. V. 8. P. 49–52.
- Parker S. C., Baram P. S., Titiloye J. O. and Watson G. W. Atomistic simulation studies of mineral surfaces and the role of impurities on their structure and stability // Mineralogical Magazine. 1994. V. 58A. P. 688–689.
- Tasker P. W. The stability of ionic crystal surfaces // J. Phys. 1979. C12. P. 4977–4984.