

# ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛОВ

*Н. Н. Еремин*

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова,  
Геологический факультет, peremin@mail.ru*

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. 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 публикаций посвящено экспериментальному изучению локальной структуры технологически важных металлических сплавов и полупроводниковых халькогенидов со структурой типа ZnS. К сожалению, эксперименты для систем, представляющих минералогический интерес, осуществляются достаточно редко, например, [Wauchunas et al., 1994; Лебедев и др., 2002]. В связи с этим, теоретический анализ локальной структуры твердых растворов минералов с использованием компьютерного моделирования, дающего дополнительные и независимые сведения о свойствах смешения и локальной структуре твердых растворов на современном качественном уровне, является чрезвычайно полезным.

Теоретический анализ локальной структуры твердых растворов может основываться на феноменологических моделях, подробно изложенных в [Урусов и др., 1997]. Альтернативой является проведение численного эксперимента различными методами. Очевидно, для такого анализа нельзя ограничиться одной элементарной ячейкой, так как размещение атомов по позициям часто носит неупорядоченный характер, что вынуждает вовлекать в расчет по возможности максимальное число атомов, т.е. приходится иметь дело с сверхячейками большой размерности. Это затрудняет использование квантово-химических подходов для подобного рода расчетов и заставляет в большей степени использовать методы полуэмпирического атомистического моделирования, что сильно облегчает задачу поиска минимума энергии системы.

В докладе подробно рассматривается разработанная автором с коллегами в рамках метода атомистического моделирования методика компьютерного анализа локальной структуры минералов, как структурно-несовершенных кристаллов [Еремин и др., 2008]. Расчетная ячейка большой размерности в рамках предлагаемого подхода описывается симметрией  $P1$ , т.е. расположение атомов не закреплено элементами симметрии и при оптимизации они имеют возможность смещаться из своих первоначальных позиций для достижения наиболее энергетически выгодной атомной конфигурации. Это дает возможность оценить реальные межатомные расстояния в твердом растворе и сдвиги атомов относительно их положений в структуре чистых кристаллов. Отметим, что помимо традиционных характеристик, таких как «релаксация» и «податливость позиции», для анализа используется ряд дополнительных определений: «объемная податливость», «сдвигаемость» атома и т.д. Это позволяет провести достаточно подробный анализ

локальной структуры в ряде минеральных изоморфных систем, где экспериментальная информация о ближнем атомном окружении ограничена или вообще отсутствует.

Возможности такого теоретического анализа иллюстрируются на ряде минералов с изоморфным замещением  $Al \leftrightarrow Cr(Fe)$ , в частности хризоберилле и корунде. Проводится сопоставление результатов расчета с доступной экспериментальной спектроскопической информацией.

*Работа получила финансирование фонда поддержки ведущих научных школ (грант № НШ-1880.2008.5) И РФФИ (грант № 09-05-00403-а).*

#### **Литература**

- Waychunas G. A., Dollase W. A., Ross II C. R. // Amer. Miner. V. 79. 1994. P. 274–288.*
- Лебедев А. И., Случинская И. А., Манро И. // Физика твердого тела. Т. 44, № 9. 2002. С. 1568–1572.*
- Урусов В. С., Таусон В. Л., Акимов В. В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС. 1997.*
- Еремин Н. Н., Деянов Р. З., Урусов В. С. Физика и химия стекла. Т. 34, № 1. 2008. С. 9–18.*