

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ *ab initio* МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ДЕФЕКТОВ В ОКСИДНЫХ И СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛАХ; РАСЧЕТЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Ю. В. Щапова, С. Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург

Свойства реальных природных минералов в значительной степени определяются наличием собственных и примесных дефектов различной природы, возникающих на этапе роста и геологической эволюции минерала: примесных атомов (изоморфных и междоузельных), вакансионных и междоузельных собственных дефектов, сложных агрегатов дефектов, областей нано- и микроскопической структурно-химической неоднородности (в том числе областей образования твердых растворов, кластеров примесного иона, областей фазового разделения), разнообразных радиационных повреждений (вплоть до радиационной аморфизации структуры), дислокаций различного типа. Изучение дефектной структуры минералов важно для извлечения информации об их генезисе (температуре, давлении, химическом состоянии среды минералообразования), для разработки поисковых критериев.

Наряду с методами твердотельной спектроскопии, мощным инструментом исследования атомной и электронной структуры дефектов является компьютерное моделирование, в первую очередь, расчетные *ab initio* методы квантовой химии, в рамках которых наиболее устойчивый (энергетически выгодный) вариант атомной структуры и распределения электронной плотности дефекта находят минимизацией энергии взаимодействия в нем системы электронов и ядер атомов. Методы квантовой химии позволяют рассчитывать спектры электронных состояний, эффективные заряды и характеристики химической связи атомов, определять равновесные структуры, а также моделировать спектроскопические свойства.

В докладе рассмотрены физические основы методов квантовохимического моделирования; основные приближения, используемые в расчетах дефектов; получаемые характеристики электронной структуры дефектов; их использование для расчета спектроскопических параметров реальных минералов. Показано, что решение задач установления взаимосвязей «состав–структура–дефектность–свойство» в приложении к проблемам генезиса минералов требует проведения в каждом случае комплекса расчетов, включающего: расчеты атомной и электронной структуры «идеального кристалла» и сопоставление с экспериментальными данными, определение оптимальных расчетных параметров; создание на основе экспериментальных данных первичных моделей дефектов и расчет их атомной и электронной структуры; сопоставление рассчитанных и экспериментальных характеристик дефектов и выбор на этой основе наиболее адекватных моделей; анализ взаимосвязи генетических факторов (условий роста и эволюции минералов) с доминирующим типом дефектов в них.

Использованы следующие расчетные методы: (1) неэмпирический спин-поляризованный метод Хартри-Фока-Слэтера X_α -дискретного варьирования в нерелятивистском [Averill, Ellis, 1977] и релятивистском [Adachi, 1977] вариантах; в последнем случае использована оригинальная программа М. В. Рыжкова [Рыжков и др., 2008]; (2) неограниченный метод Хартри-Фока в рамках неэмпирического универсального программного комплекса GAMESS [Schmidt et al., 1993]; (3) программный комплекс ORCA [Neese, 2004].

Применение квантовохимических методов рассмотрено на примере ряда оксидных и силикатных минералов с существенно различной структурой, химической связью и дефектностью: в двойных оксидах со структурой шпинели $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$,

MgFe₂O₄ и в природных хромшпинелях; в минерале цирконе ZrSiO₄ с дефектами примесной и радиационной природы; в слоистом силикате лизардите, в структуре которого присутствуют водородные связи и содержатся примесные дефекты; в карбонатапатитах Ca₅(PO₄,CO₃)₃F с изоморфными замещениями в подрешетках Ca и P. Рассмотрены энергетические характеристики, пространственные распределения электронной плотности некоторых вакансионных и примесных дефектов; для ряда точечных дефектов определена степень структурных искажений, возникающих в области среднего порядка; рассмотрены вопросы взаимодействия компонентов в комплексных дефектах; выполнены расчеты некоторых параметров мессбауэровских, оптических и ЭПР спектров дефектных минералов. Сделан вывод, что моделирование структуры и свойств дефектов в минералах, с одной стороны, облегчает интерпретацию экспериментальных данных и повышает их информативность, а, с другой стороны, имеет и самостоятельное фундаментальное значение, поскольку дает информацию о состоянии атомов и особенностях химической связи в дефектных областях реальных кристаллов.

Работа выполнена в рамках программ РАН № 14 «Научные основы рационального природопользования» и № 20 «Создание и совершенствование методов химического анализа», а также при поддержке гранта РФФИ № 07-05-00097а.

Литература

- Рыжков М. В., Ивановский А. Л., Поротников А. В., Щапова Ю. В., Вотяков С. Л.* Журнал структурной химии, 2008. Т. 49. № 2. С. 215–220.
- Adachi H.* Technol. Reports Osaka Univ., 1977. 27 (1364–1393). P. 569–576.
- Averill F. V., Ellis D. E.* Chem. Phys., 1977. V. 59. P. 6412–6418.
- Neese F.* In: Kaupp, M.; Bühl, M.; Malkin, V. (Eds) Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications. Wiley-VCH, 2004. P. 581–591.
- Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. J.* Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.