

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ХРИЗОБЕРИЛЛА.

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

Хризоберилл BeAl_2O_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 $\frac{1}{4}$ 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 [1]. Изоструктурный ему хромовый аналог BeCr_2O_4 , с которым хризоберилл образует твердые растворы замещения, был структурно уточнен в работе [2]. Сведения о равновесиях в системе $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ представляют существенный интерес с точки зрения синтеза керамических материалов и оптических монокристаллов [3-5]. На основе фаз со структурой хризоберилла создан ряд перспективных материалов современной техники [6], а также аналогов природного драгоценного камня – александрита.

Для воспроизведения известных из эксперимента и предсказания еще неизученных кристаллических структур простых и сложных оксидов бериллия (BeAl_2O_4 , BeCr_2O_4 , BeFe_2O_4 , а также бромеллита BeO) был разработан набор частично ковалентных межатомных потенциалов [7-8], отлично воспроизводящий структурные, упругие и термодинамические свойства этих соединений, а также *ab-initio* расчет точечных дефектов в BeO [9]. Для расчетов структур и энергии твердых растворов BeAl_2O_4 - BeCr_2O_4 была выбрана сверхячейка $4 \times 2 \times 2$ структурного типа оливина, с параметрами a , b , c ромбической ячейки равными (в случае BeAl_2O_4) 17.68 Å, 18.84 Å и 11.02 Å, соответственно (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 [10] для различных катионных соотношений Me1:Me2 .

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 смесимости на основе обоих компонентов).

Пакет компьютерных программ ODSS [11] 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, объемов октаэдров MeO_6 , а также оценены значения податливостей катионных позиций и определены группы наиболее сдвигаемых из идеальных позиций атомов. Анализ податливостей объемов Cs октаэдрических позиций, оцененные согласно [12], показал, что CrO_6 -октаэдрические позиции несколько более податливы, чем AlO_6 -октаэдры (таблица 1). Позиция M1 для обоих катионов обеспечивает меньшую податливость, чем позиция M2.

Таблица 1. Объемы MeO_6 -октаэдров ($\text{\AA}^3$) в эквимольном твердом растворе $\text{Be}(\text{Al}_{1.0}, \text{Cr}_{1.0})\text{O}_4$

Полиэдр	M1 в BeMe_2O_4	M1 твердый p-p (Cs)	M2 в BeMe_2O_4	M2 твердый p-p (Cs)
AlO_6	8.877	9.074 (40.7%)	9.686	9.976 (49.7%)
CrO_6	9.846	9.629 (55.2%)	10.840	10.486 (61.4%)

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

Литература

1. Hazen R.M. // Phys. Chem. Minerals, Vol. 14, 1987, P.13-20.
2. Santoro R.P. and Newnham R.E. // J. Am. Ceram. Soc., Vol. 47, 1964, P. 491-2.
3. Семин Е.Г., Зубенко Л.В., Зубенко В.П., Манаков В.М. // Журн. неорганической химии, Т21, №1, 1976, С. 273.
4. Суворов С.А., Семин Е.Г., Гусаров В.В. // Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов. Л. Изд-во ЛГУ, 1986, 140 стр.
5. Bikin G.V., Matrosov V.N., Syomin E.G., et al // J. Cryst. Growth, Vol. 52, 1981, P. 537.
6. Каминский А.А. и др., ред. // Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М., Наука, 1986.
7. Еремин Н.Н., Громалова Н.А., Урусов В.С. // Тезисы докладов 27 научных чтений им. Н.В.Белова, Нижний Новгород, 2008, С. 59-61.
8. Громалова Н.А., Еремин Н.Н., Урусов В.С. // Всероссийская конференция "Минералы: строение, свойства, методы исследования". Миасс, 2009, Сборник тезисов, Стр. 124-126.
9. Софронов А.А. и др. // Журнал структурной химии, Т47, №4, 2006, С. 773-775.
10. Gale J.D. and Rohl A.L. // Molecular Simulation, Vol. 29(5), P. 291–341, (2003)
11. Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. // Физика и химия стекла, Т34, №1, 2008, С.11-23.
12. Dollase W.A. // Phys. Chem. Minerals, Vol.6, P.295-304, (1980).