

Изоморфизм.

Части 2 - 3

Нарушение правил 15%- правило ассистирования

- Уже давно и разными исследователями были обнаружены факты влияния кристаллической среды на степень проявления изоморфизма
- Так, разность ионных радиусов Mg^{2+} и Ca^{2+} составляет почти 40%, что по критерию В. М. Гольдшмидта исключает широкую смесимость в их соединениях. Действительно, в системе MgO-CaO взаимная растворимость весьма ограничена: максимальная концентрация MgO в CaO составляет 10,8 мол. % при очень высокой температуре (2700 К), а CaO в MgO - только 3,1 мол.% при 2900 К. Область твердых растворов резко сужается с понижением температуры и ниже 1600°С становится совершенно незначительной.
- Однако Д. П. Григорьев заметил (1946), что в системе **форстерит** Mg_2SiO_4 - **монтичеллит** CaMgSiO_4 существуют довольно широкие области твердых растворов (монтичеллит растворяет до 10 мол. % форстерита).
- Несколько позже В. С. Соболев (1949) еще раз отметил, что более сложные по составу соединения обладают большей изоморфной емкостью.

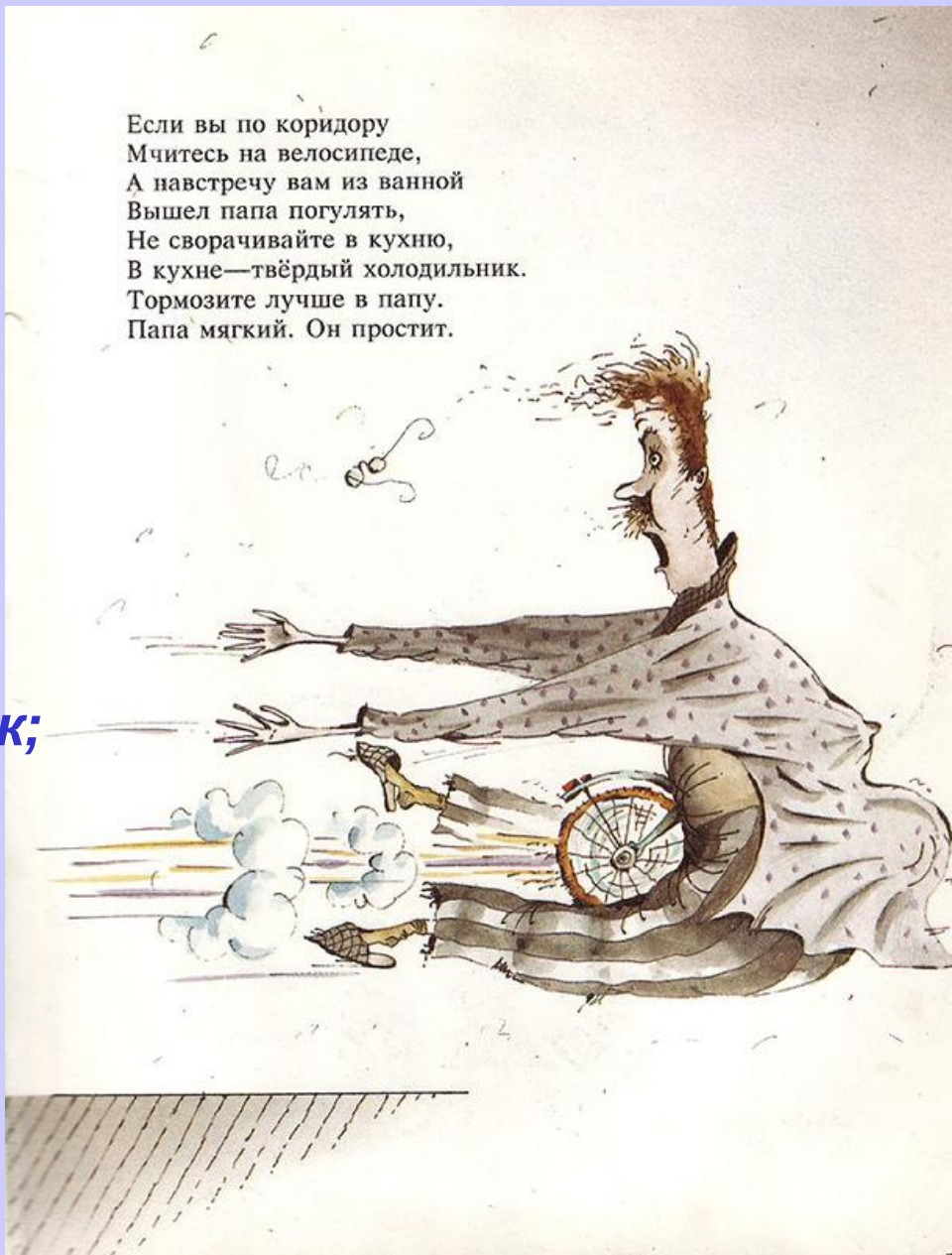
Нарушение правил 15% - правило ассистирования

- Для иллюстрации этого положения он привел убедительный пример ограниченного изоморфизма $\text{Al-Fe}^{\text{III}}$ в окислах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и непрерывного - в кальциевых гранатах $\text{Ca}_3(\text{Al, Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.
- Г. Б. Бокий в 1954 г. указал на более легкие условия замещений Na и Li в системе $\text{LiMnPO}_4\text{-NaMnPO}_4$ по сравнению с LiCl-NaCl , поскольку во втором случае относительная разница в размерах элементарных ячеек и межатомных расстояний существенно больше из-за меньшего эффективного размера Cl^- по сравнению с MnPO_4^- .
- Современная энергетическая теория дает естественное и разумное объяснение этим наблюдениям. В общем виде это правило формулируется следующим образом: общая структурная единица изоморфной смеси не является нейтральной, увеличение ее размера расширяет смесимость (а увеличение заряда сужает). Это правило можно назвать ***правилом содействия (ассистирования)***.

Ещё более естественное объяснение правила ассистирования дал детский писатель Георгий Остер:

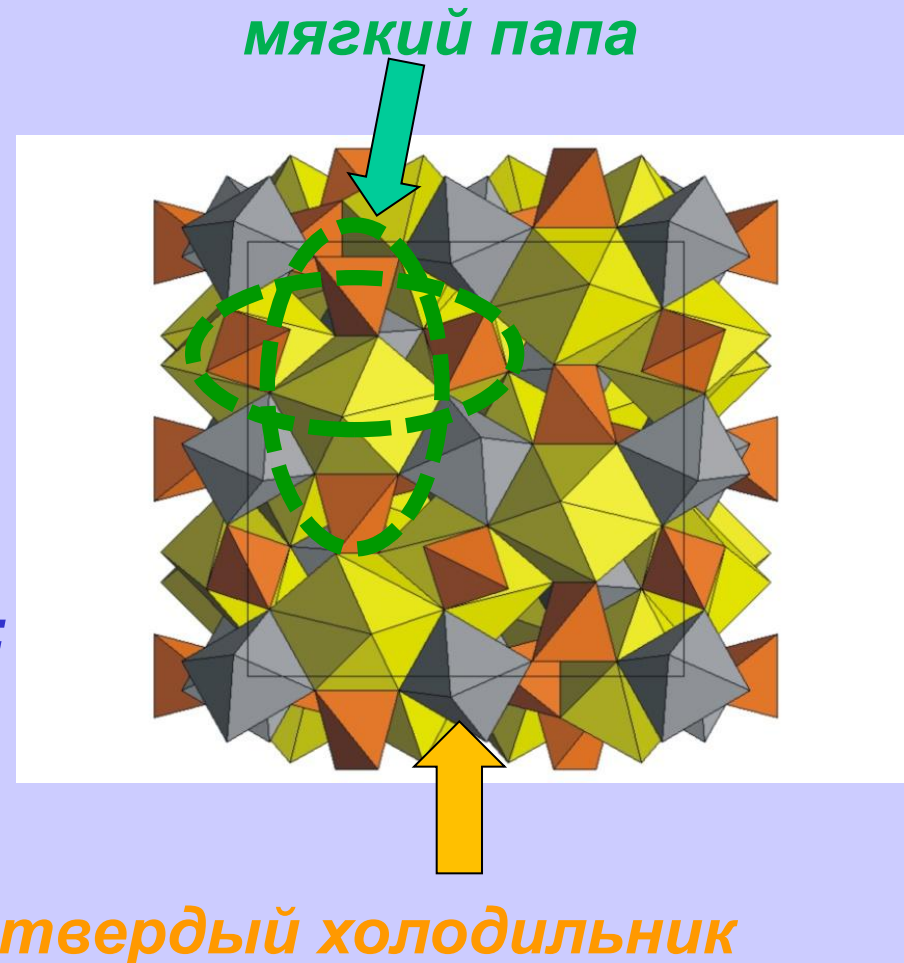
*Если вы по коридору
Мчитесь на велосипеде
А навстречу вам из ванной
Вышел папа погулять –
Не сворачивайте в кухню –
В кухне – твердый холодильник;
Тормозите лучше в папу –
Папа мягкий, он простит.*

Если вы по коридору
Мчитесь на велосипеде,
А навстречу вам из ванной
Вышел папа погулять,
Не сворачивайте в кухню,
В кухне—твёрдый холодильник.
Тормозите лучше в папу.
Папа мягкий. Он простит.



Ещё более естественное объяснение правила ассистирования
дал детский писатель Г.Остер:

*Если вы по коридору
Мчитесь на велосипеде
А навстречу вам из ванной
Вышел папа погулять –
Не сворачивайте в кухню –
В кухне – **твёрдый холодильник**;
Тормозите лучше в папу –
Папа мягкий, он простит.*



ограниченный изоморфизм $\text{Al-Fe}^{\text{III}}$ в окислах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и
непрерывный - в кальциевых гранатах $\text{Ca}_3(\text{Al, Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Влияние давления

- Наиболее просто и естественно решается вопрос о влиянии давления на изодиморфизм.
- Рост давления должен увеличить поле устойчивости твердого раствора на основе компонента с более плотной атомной упаковкой. Если КЧ компонентов различны, то расширяется поле устойчивости на основе твердого раствора с большими КЧ за счет уменьшения поля устойчивости твердого раствора с меньшими КЧ.
- изоморфная примесь как бы «вдавливается» в кристалл, если при этом ее КЧ повышается, и, наоборот, как бы «выдавливается» из него, если ее КЧ уменьшается.
- Сложнее обстоит дело в том случае, если компоненты изоструктурны. В общем, давление оказывает на изоморфную смешимость противоположное температуре влияние, т.е. ограничивает ее и приводит к распаду смесей.

Влияние давления

- Этот эффект можно было ожидать заранее, так как сжатие кристалла твердого раствора вызывает рост сил межатомного отталкивания и затрудняет возможности совместного вхождения атомов разных элементов в общую кристаллическую структуру.
- Теоретический анализ и экспериментальные факты позволяют сформулировать правило, которое можно назвать **правилом депрессии (подавления) изоморфизма** (не изодиморфизма!) с ростом P
- Однако подобные рассуждения остаются справедливыми только до тех пор, пока не принимаются во внимание возможные осложняющие эффекты, например, правильные (когерентные) срастания фаз распада, которые могут привести к противоречию с только что сформулированным правилом.

Влияние давления

Можно сказать, что влияние давления обуславливается конкуренцией

- 1) Рост величины деформационного вклада в параметр взаимодействия (повышение жесткости структуры)
- 2) Величиной и знаком $\Delta V_{\text{см}}$ (отрицательная величина ведет к понижению $T_{\text{кр}}$ - т.е. росту смесимости);

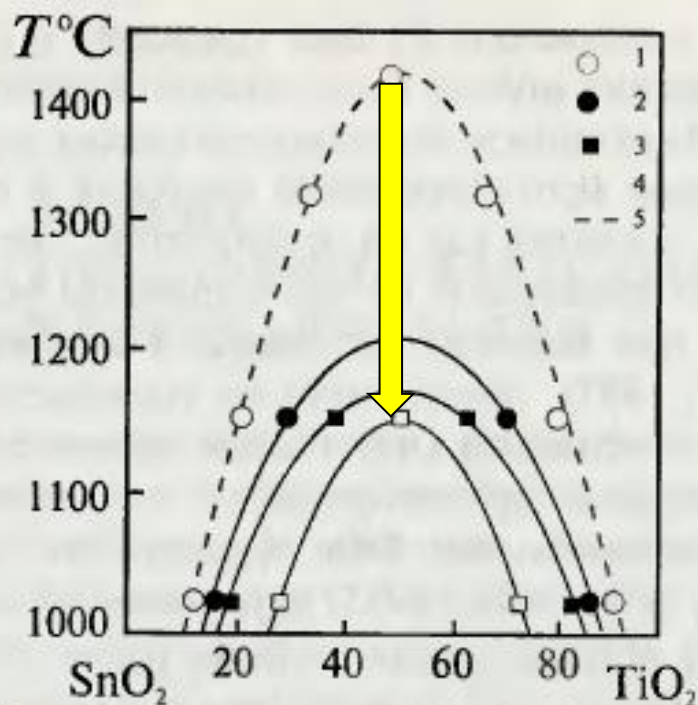


Рис. 2.23. Зависимость пределов смесимости в системе рутил-касситерит от температуры и давления: 1 - 1 атм; 2 - 3,5 ГПа; 3 - 4,5 ГПа; 4 - 5,5 ГПа; 5 - теоретическая оценка для 1 атм

Примеры исключений

Изоморфизм — одна из причин
естественного отбора
минеральных видов

Сейчас установлено 6000 минеральных видов — природных химических соединений и гораздо меньшее количество различных структурных типов *несмотря на применение в последние десятилетия мощной лабораторной техники, которая позволяет находить и определять химический состав частиц, имеющих микронные размеры.* Благодаря этим методам в настоящее время *ежегодно открывают лишь около 50–60 новых минералов,* преимущественно очень редких и представленных единичными находками.

Почему число известных минеральных видов столь невелико?



Эти цифры особенно поражают, если сопоставить их с числом возможных сочетаний почти из 90 химических элементов, стабильно существующих в природе: цифра с несколькими десятками нулей. Число синтетических веществ ежегодно возрастает почти на 0,5 млн, а возможности такого синтеза далеко не исчерпаны. Следовательно, при появлении устойчивых минеральных видов в природе действует своего рода естественный отбор.

Механизм, которому подчиняется такой отбор, имеет кристаллохимическую природу

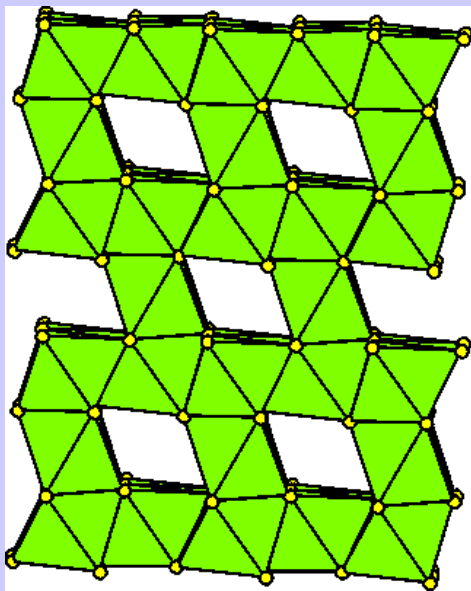
Следует учесть, что бóльшая часть земных минералов образуется на поверхности Земли в условиях взаимодействия внешней части ее твердой оболочки с гидросферой, атмосферой и биосферой. Это взаимодействие протекает особенно интенсивно тогда, когда на поверхности обнажаются глубинные породы, которые неравновесны с новой для них средой — природными водами, газами, живыми организмами. В связи с этим **почти 2,5 тыс. минеральных видов** содержат воду или гидроксил-ион, что отражает огромную роль воды в земной минералогии

В глубинных оболочках Земли, где благодаря высоким температурам и давлениям равновесное состояние достигается значительно легче, число минеральных видов сильно уменьшается. В магматическом процессе образуется около 200 минералов, в гидротермальном – около 500 (не считая очень редких). В строении мантии Земли принимают участие лишь единицы или первые десятки видов, а ядро, вероятно, сложено лишь одной минеральной фазой – металлической

В космической минералогии число минеральных видов измеряется десятками либо несколькими сотнями. Например, в веществе, доставленном с поверхности Луны, лишенной воды и атмосферы, достоверно установлено около 90 минералов, из них только два новых. В метеоритах всех известных сейчас типов найдено 175 минералов, из них около одной трети специфичны для этих космических тел, а 17 минеральных видов обнаружено впервые именно в метеоритах

К таковым относятся, например,

- ольдгамит CaS , (ст. тип галита)
- карсбергит CrN , (ст. тип галита)
- нинингерит MgS , (ст. тип галита)
- космохлор $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, (ст. тип диопсида)



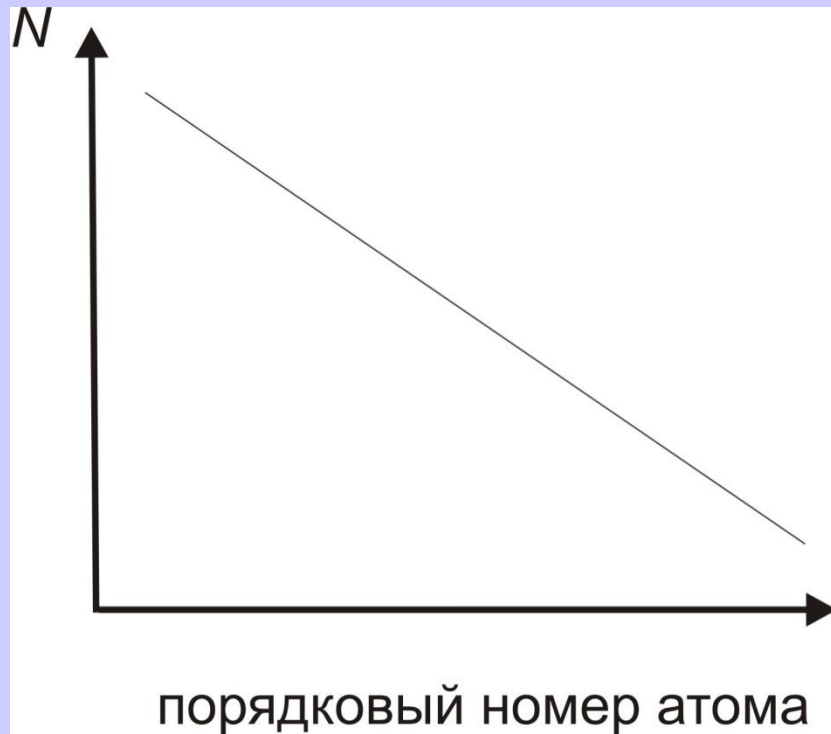
брезинаит (brezinaite) Cr_3S_4
Acta Crystallographica Vol 23,1967)
окт. Слои 1 и 1/2

Распределение минералов по классам в различных космических объектах

Классы минералов	Земная кора	Луна	Метеориты
Всего минералов	3413	85	175
Силикаты	883	37	73
Фосфаты	352	5	13
Сульфаты	293	3	
Сульфосоли	256		
Сульфиды, селениды, теллуриды	245	9	21
Оксиды	212	20	26
Арсенаты	198		
Гидрооксиды	180	1	2
Карбонаты	165	1	7
Бораты	128		
Простые вещества и интерметаллиды	82	7	13
Хлориды, оксихлориды	82	2	
Ванадаты	64		
Арсениды, антимониды, висмутиды	62		
Теллуриды, селениды, теллуриды и селенаты	57		
Фториды	42		
Органические соединения	30	1	1
Молибдаты, вольфраматы	25	2	
Карбиды, фосфиды, нитриды	17	3	11
Нитраты	15		
Иодаты	8		
Хроматы	6		
Бромиды, иодиды	6		
Силициды	5	1	

А из чего построить минерал?
Все ли атомы одинаково распространены?

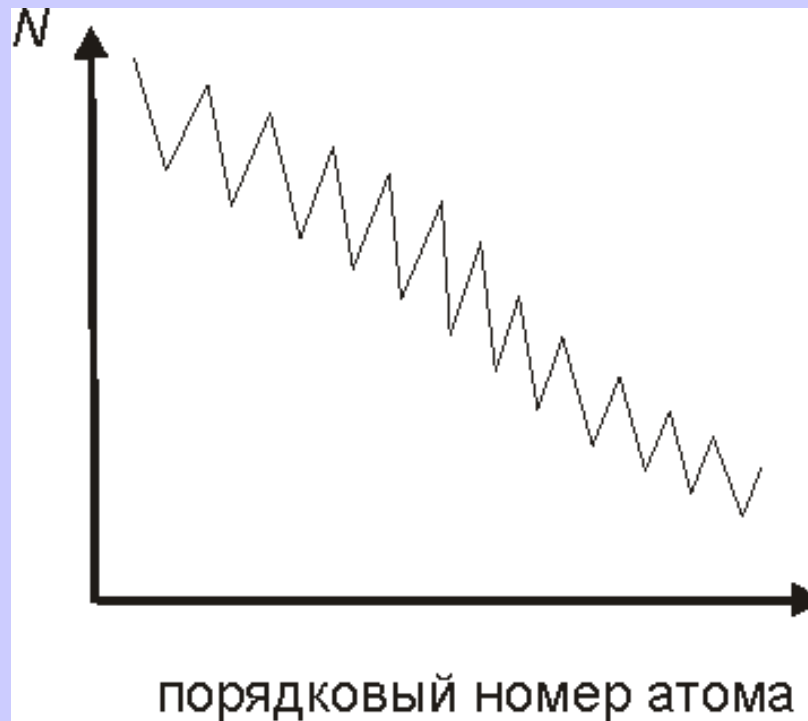
Нет конечно.



1) Распространенность
(в космосе) экспоненциально падает с ростом порядкового номера

А все ли атомы одинаково распространены?

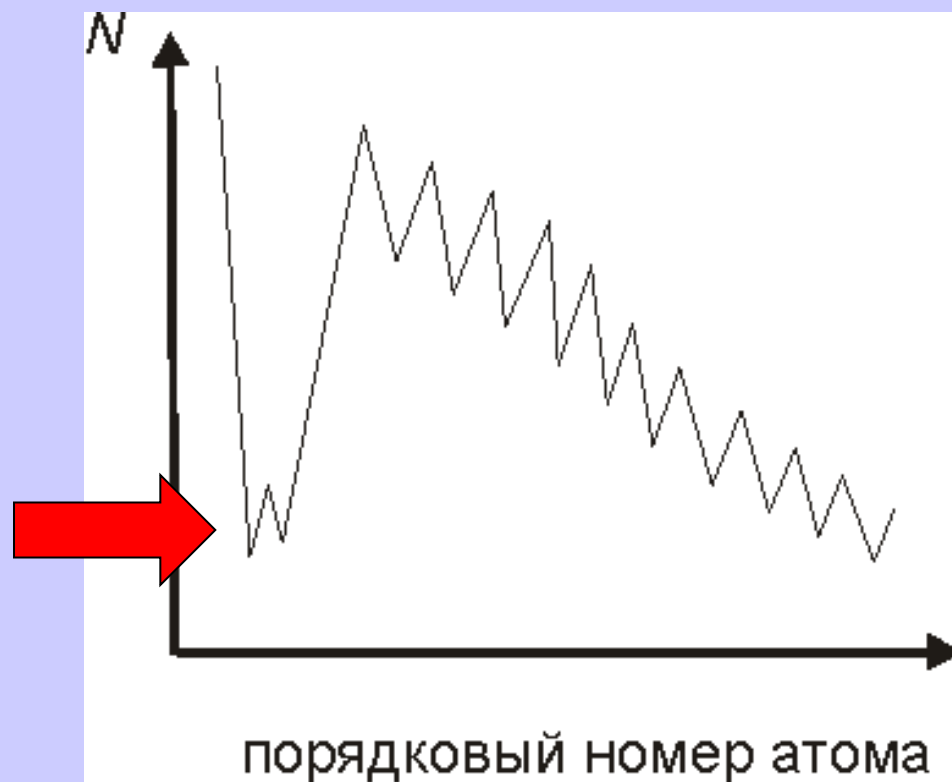
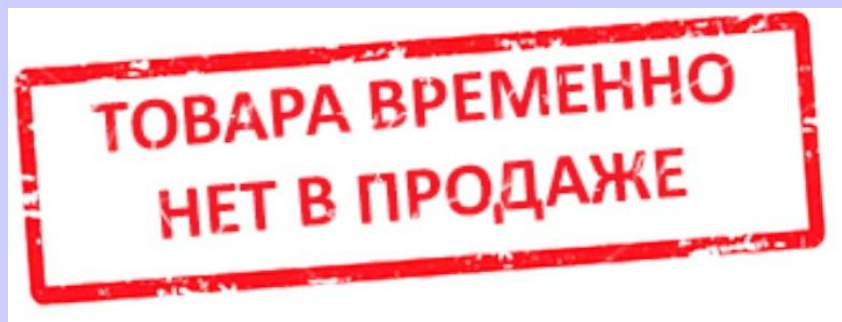
Нет конечно.



2) в 1914 ученые Оддо и Гаркинс обратили внимание на преимущественную распространенность элементов с четным порядковым номером

А все ли атомы одинаково распространены?

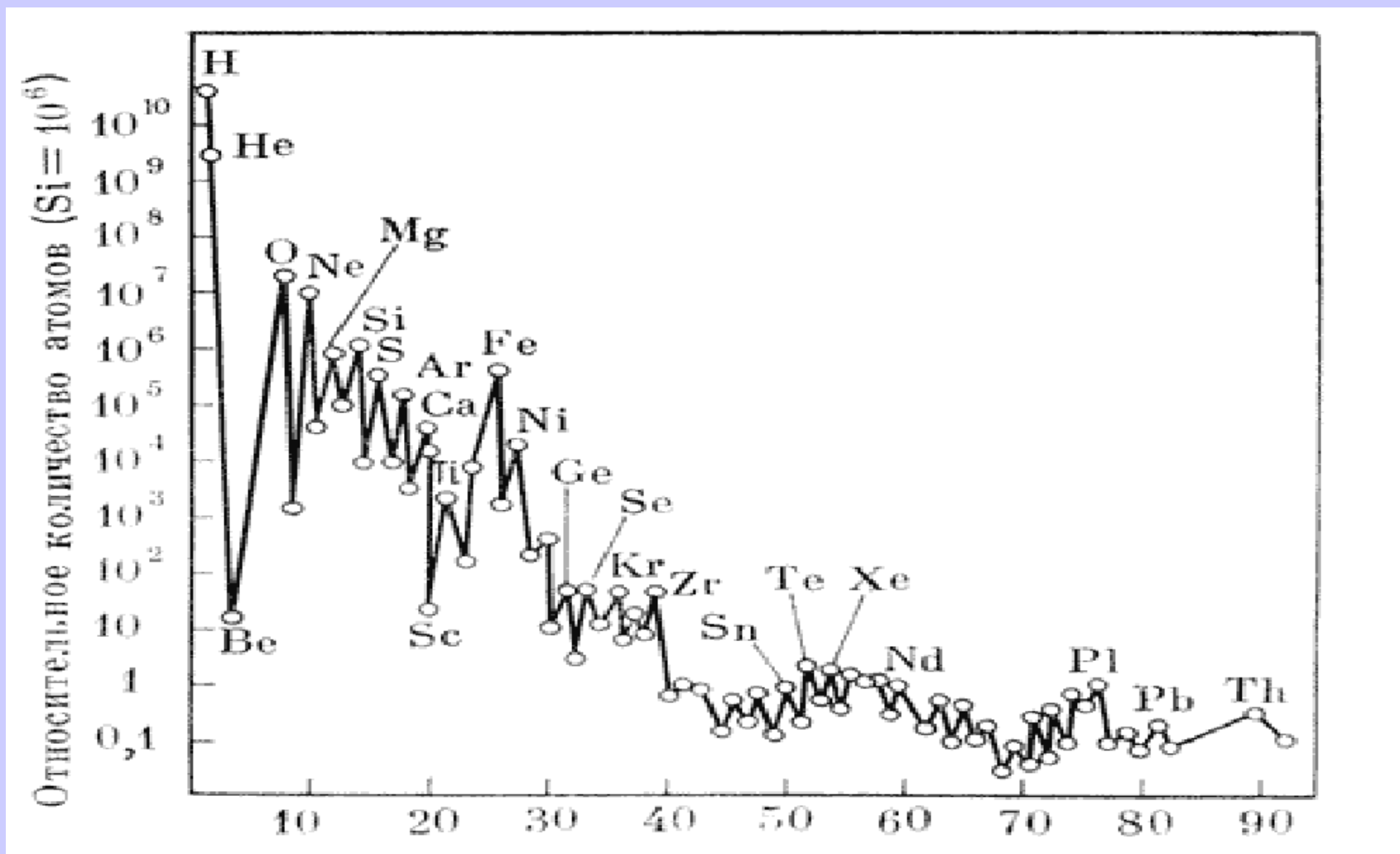
Нет конечно.



3) Есть аномальный провал на 3-4-5 номерах (Li-Be-B). Их низкое содержание объясняется тем, что эти нуклиды при звездных температурах легко вступают в различные ядерные реакции

Распространенность элементов в Космосе

В.М.Гольдшмидт в 1937 г. составил первую таблицу распространенности





Элементы на Земле имеют различную судьбу

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	()
1	¹ H																	² He
2	³ Li	⁴ Be	⁵ B											⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
3	¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al											¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar
4	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
5	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
6	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷⁻⁷¹ TR	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U												

1

2

3

4

Рис. 1. Периодическая система и геохимическая классификация химических элементов: 1 – атмосферные, 2 – литофильные, 3 – халькофильные, 4 – сидерофильные

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	()
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be	5 B											6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al											14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 TR	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U												

1
 2
 3
 4

Рис. 1. Периодическая система и геохимическая классификация химических элементов: 1 – атмосферные, 2 – литофильные, 3 – халькофильные, 4 – сидерофильные

Принадлежность
к группе зависит
также от
электроотрицате
льности.

Атмосферные элементы – инертные газы и азот (N_2 - прочнейшая молекула)

Сидерофильные элементы – тяготеют к ядру Земли

Халькофильные элементы – тяготеют к соединениям с серой

Литофильные элементы – тяготеют к соединениям с кислородом и накапливаются в верхней (шлаковой зоне Земли – литосфере)

Изоморфное рассеяние и маскировка редких и рассеянных элементов

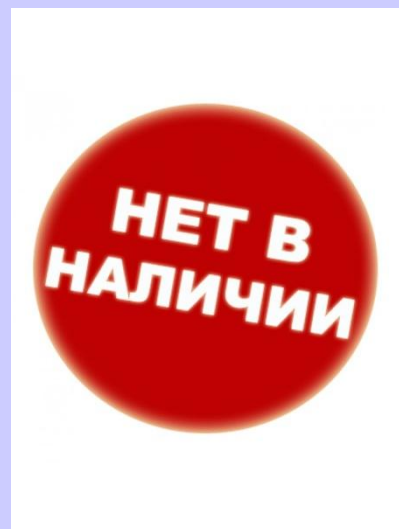
Важнейшим фактором, ограничивающим число минеральных видов, является **изоморфизм**, то есть способность атомов разных химических элементов замещать друг друга в одних и тех же позициях кристаллической структуры, что приводит к образованию твердых растворов.

Есть несколько химических элементов, которые **вообще не образуют собственных минеральных фаз**, а входят в кристаллические постройки более распространенных идеальных изоморфных партнеров.

Изоморфное рассеяние и маскировка редких и рассеянных элементов

Таковы

- 1) рубий, постоянно замещающий калий в распространенных полевых шпатах и слюдах,
- 2) гафний, полностью маскирующийся в минералах циркония, в которых он и был обнаружен,
- 3) рений, целиком находящийся в минералах молибдена, прежде всего в молибдените.



Изоморфное рассеяние и маскировка редких и рассеянных элементов

Несколько других элементов образуют только очень редкие собственные минералы:

- 1) германий и галлий, спрятанные почти полностью в минералах кремния и алюминия соответственно,
- 2) скандий, постоянный спутник магния,
- 3) тантал и ниобий, замещающие титан во многих минералах.



Изоморфное рассеяние и маскировка редких и рассеянных элементов

К этому перечню надо добавить еще

4) группу платиноидов (шесть элементов),

5) Редкие земли и иттрий (пятнадцать элементов),
образующие благодаря тесным изоморфным связям
между собой почти исключительно

общие кристаллические постройки.



Изоморфное рассеяние и маскировка редких и рассеянных элементов

Наконец, сюда же относятся

б) кадмий, индий и таллий, которые, как правило, входят в виде примесей в сульфидные минералы полиметаллических руд (сфалерит, галенит, халькопирит).



Таким образом, почти треть всех
стабильных элементов

либо не дает собственных минералов,

либо образует очень редкие минералы,
встречающиеся в специфических
условиях

Очевидна зависимость между числом минеральных видов и атомным весом элемента Но! Это не закон, а правило с большим числом исключений.

К примеру, **цезий**, гораздо менее распространенный, чем его аналог **рубидий**, тем не менее дает собственные минералы, из которых наиболее известен **поллуцит** $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$.

Подобна судьба и слишком мелкого Be^{2+} ($r = 0,31 \text{ \AA}$), который не находит себе изоморфных партнеров среди более распространенных элементов и образует собственные минералы (**берилл, фенакит**)

Очевидна зависимость между числом минеральных видов и атомным весом элемента **Но! Это не закон, а правило с большим числом исключений.**

Еще один показательный пример касается минералогии теллура. В отличие от более легкого аналога по группе – селена теллур слишком сильно отличается по размеру от своего потенциального изоморфного хозяина серы (S–Se, $\Delta r/r = 7\%$; S–Te, $\Delta r/r = 19\%$). Это не позволяет ему так же широко пользоваться гостеприимством сульфидных минералов, как селену, и в результате число минералов Te, примерно в 35 раз менее распространенного, чем Se, оказывается сравнимым или даже большим, чем минералов Se.

Наиболее характерные изоморфные «тройки» элементов. В скобках даны числа минералов.

Исходный элемент	Промежуточный «сосед»	Дальний «сосед»
Ca (867)	Sr (74)	Ba (142)

Исключения (подтверждающие правило):

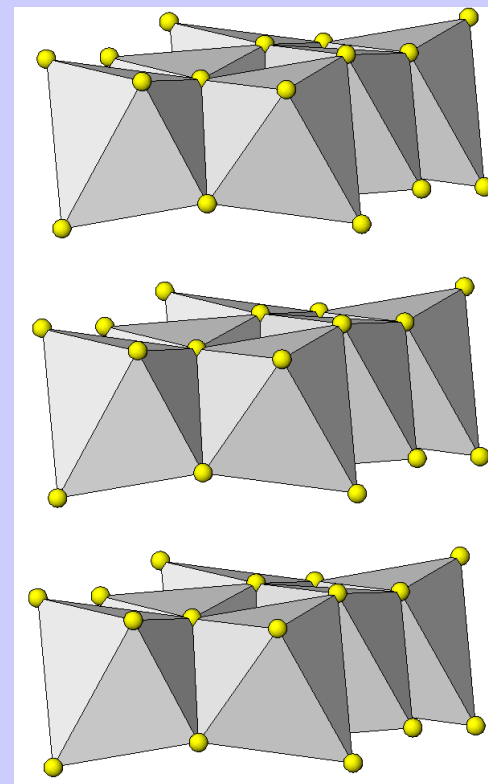
Богат на экзотику мир вулканов. Так, с вулканом Кудрявым (Итуруп) связано открытие единственного минерала Re **рениита** ReS_2 . Самостоятельная кристаллизация этого вещества и практически полное отделение его от молибденита требует исключительных условий – увеличения концентрации Re на **восемь!! порядков** и очень узкого интервала температур и давлений. Ref - Structure of rhenium disulfide Murray H.H. et al // Inorganic Chemistry (1994), 33, 4418-4420

Искаженная триклинная структура молибденита

$$a = 6.417\text{\AA}; \alpha = 121.1^\circ$$

$$b = 6.510\text{\AA}; \beta = 88.4^\circ$$

$$c = 6.461\text{\AA}; \gamma = 106.5^\circ$$

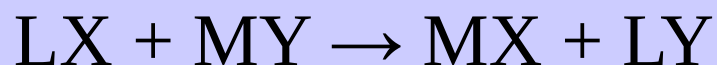


Таким образом, можно утверждать, что новые открытия минеральных видов, которые, несомненно, еще предстоит сделать пытливым испытателям природы, **не смогут**

в корне изменить основы наших представлений о природе того естественного отбора, который столь резко отличает химию Земли и известного нам Космоса от препаративной и технологической химии.

Принцип минимума энергии – всегда можно написать обменную реакцию.

В химии давно известно следующее эмпирическое правило: *сильная кислота стремится образовать соединение с наиболее сильным основанием* (или, другими словами, сильная кислота вытесняет более слабую кислоту из ее соединений). То есть, при обменном взаимодействии двух кислот X и Y и двух оснований M и L в устойчивых продуктах реакции находятся соединение более сильной кислоты X и более сильного основания M и соединение более слабой кислоты Y и более слабого основания L:



Принцип минимума энергии — всегда можно написать обменную реакцию.

Изучение констант равновесия и скоростей обменных реакций позволило Пирсону (1963) разделить все основания и кислоты на три группы: жесткие (сильные), промежуточные и мягкие (слабые)

Классификация кислот и оснований по жесткости-мягкости (R – одновалентный радикал)

	Жесткие	Промежуточные	Мягкие
Кислоты	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^+ , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Ir^{3+} , Ce^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Ge^{4+} , VO_2^{2+} , UO_2^{2+} , BF_3 , BCl_3 , CO_2 , NC^+	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ru^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , SO_2 , NO^+	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{4+} , Tl^{3+} , RS^+ , RSe^+ , RTe^+ , I^+ , Br^+ , H_3O^+ , I_2 , Br_2
Основания	H_2O , OH^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3	N^{3-} , Cl^- , NO_2^- , SO_3^{2-}	R_2S , I^- , SCN^- , RS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Br^- , R_3P , R_3As , CN^- , CO , H^- , R^-

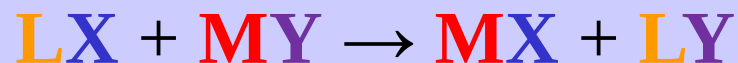
Для классификации нейтральных атомов по их жесткости (мягкости) как кислот и оснований могут быть даны следующие качественные определения:

- 1) мягкое основание представлено донорным атомом с высокой поляризуемостью (большого размера), и низкой s , например, Rb, Cs, Ba.
- 2) Жесткое основание донорный атом относительно низкой поляризуемости, высокой s , например, Ag, Au, Pb.
- 3) Мягкая кислота — акцепторный атом высокой поляризуемости и большого размера (примеры: Te, Bi),
- 4) жесткая кислота — акцепторный атом малого размера и низкой поляризуемости (примеры: O, F).

Пирсон предложил следующий эмпирический принцип:

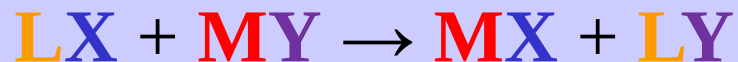
жесткие кислоты предпочитают соединяться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями.

Это означает, что в обменной реакции



если она сдвинута вправо, **М** — более жесткое основание, чем **L**, а **X** — более жесткая кислота, чем **Y**. Этот принцип был назван Пирсоном *принципом жестких и мягких кислот и оснований*

(**принцип ЖМКО**).



С точки зрения термодинамики, смещение обменной реакции типа описывается ее константой равновесия K_p , которая определяется свободной энергией реакции

$$\Delta G_p$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_p}{RT}$$

Если реакция экзотермическая (теплота реакции отрицательна), то она смещается **слева направо** и **будет протекать самопроизвольно**. Однако, если в уравнении числитель невелик по своей величине (небольшая теплота реакции), либо большой знаменатель (высокие температуры), то можно ожидать смещение обменного равновесия в другую сторону

В 1948 г. **Соболев** исследовал теоретически вопрос о направлении обменных реакций для различных сочетаний радиусов и зарядов ионов и сформулировал ряд правил.

Правило №1 гласит, что в случае обменной реакции с участием разно-заряженных ионов в **стабильной** паре соединений оказывается соединение катиона и аниона с **более высокими зарядами**, например:



$$\Delta H = -18 \text{ ккал/моль}$$

В 1948 г. **Соболев** исследовал теоретически вопрос о направлении обменных реакций для различных сочетаний радиусов и зарядов ионов и сформулировал ряд правил.

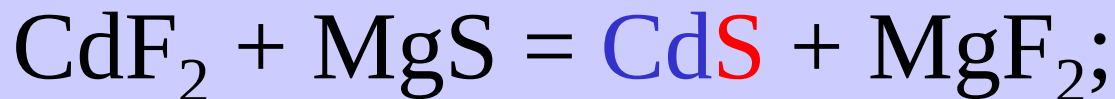
Правило №2 гласит, что в случае обменной реакции с участием разнозаряженных ионов в стабильной паре соединений оказывается соединение **иона с более высоким зарядом** и **иона с меньшим радиусом**, например:



$$\Delta H = -65 \text{ ккал/моль}$$

В 1948 г. *Соболев* исследовал теоретически вопрос о направлении обменных реакций для различных сочетаний радиусов и зарядов ионов и сформулировал ряд правил.

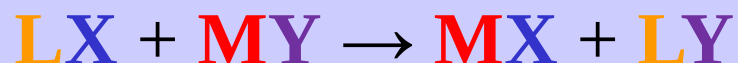
Если в реакции участвуют высокополяризуемые ионы, то правило №2 может быть нарушено и определяющим будет уже *правило №3*: при сильной поляризации устойчивой будет та пара, в которой **более поляризуемый анион** сочетается с **более поляризующим катионом**



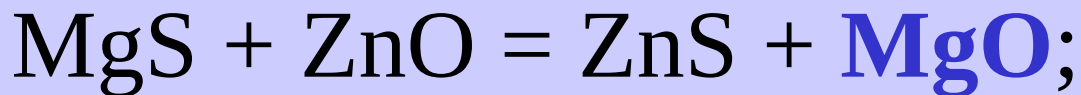
$$\Delta H = -70 \text{ ккал/моль}$$

Урусов (1975) добавил 4-ое правило:

при равных или приблизительно равных размерах катионов М и L в реакции



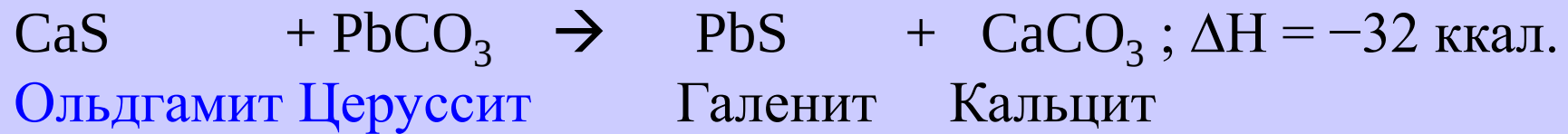
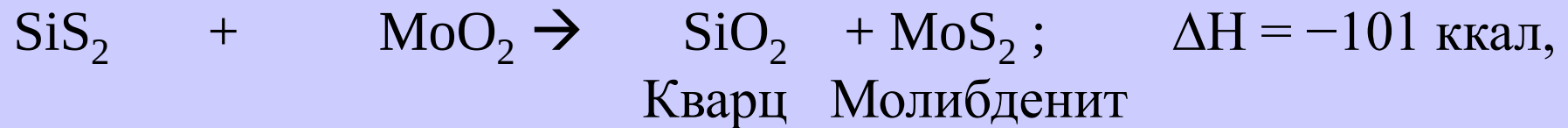
наиболее ионное соединение, как правило, образуемое меньшим по размерам анионом (например, F⁻ по сравнению с Br⁻; O²⁻ по сравнению с S²⁻) обладает одновременно и наименьшим межатомным расстоянием, что обуславливает действие обоих эффектов в одном направлении, например:



$$\Delta H = -25 \text{ ккал/моль}$$

1) Принцип ЖМКО

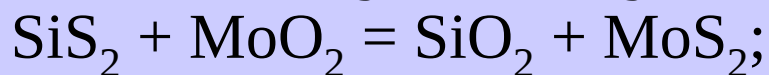
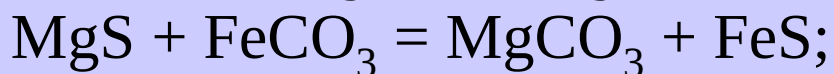
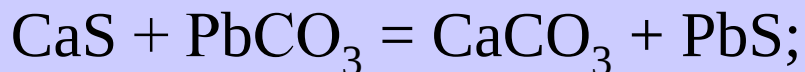
Смещение обменных равновесий, подчиняющихся кристаллохимическим и термодинамическим законам является тем механизмом, который оставляет в живых лишь самые устойчивые минеральные комплексы



В устойчивых парах здесь оказываются минералы весьма распространенных ассоциаций (кварц и молибденит, галенит и кальцит), тогда как противоположные им пары либо не встречаются в природе совсем, либо никогда не встречаются вместе (ольдгамит – минерал некоторых метеоритов, церуссит – минерал гидротермальных жил), ибо их реакция между собой привела бы к появлению более устойчивой пары

Индекс самородности

Наиболее характерным проявлением принципа ЖМКО в химии Земли является чрезвычайно определенное разделение элементов на две группы по отношению к кислороду, с одной стороны, и к сере, с другой стороны. Объяснение, данное многими исследователями этому процессу разделения элементов по кислородным и сульфидным соединениям заключается в существенном смещении равновесия обменных реакций типа:



$$\Delta H = -32 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H = -22 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H = -101 \text{ ккал/моль}.$$

Индекс самородности

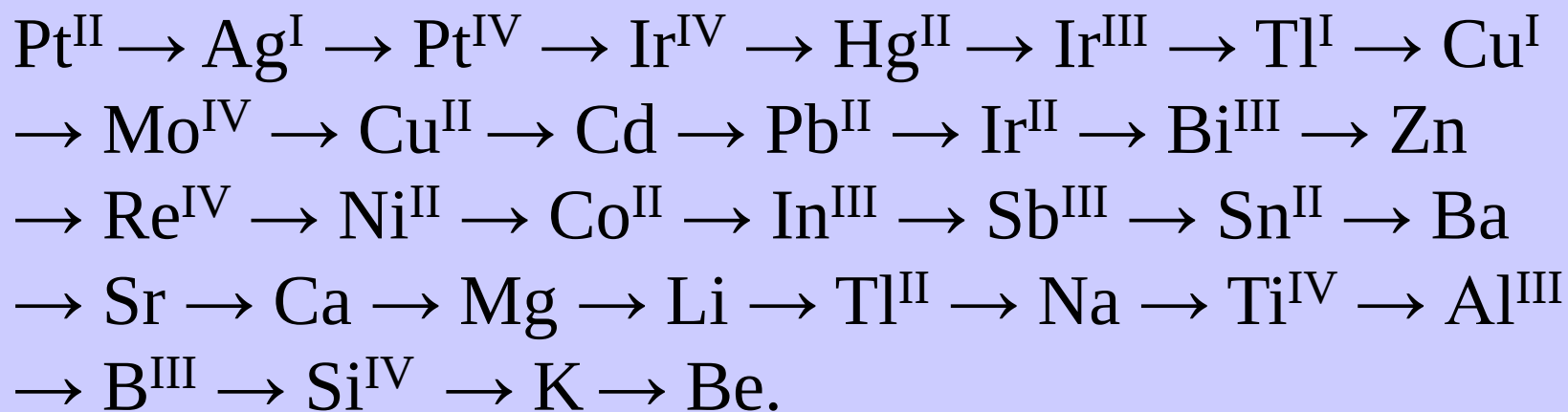
Эти реакции смещаются по правилу максимальной полярности, т.е. образуется

наиболее ионное соединение - кислородное соединение литофильного элемента и
наиболее ковалентное соединение - сульфид халькофильного элемента.

Как видно, исходные реагенты практически отсутствуют в учебниках по Земной минералогии, тогда как продукты обменных реакций — широко распространенные минералы.

Индекс самородности

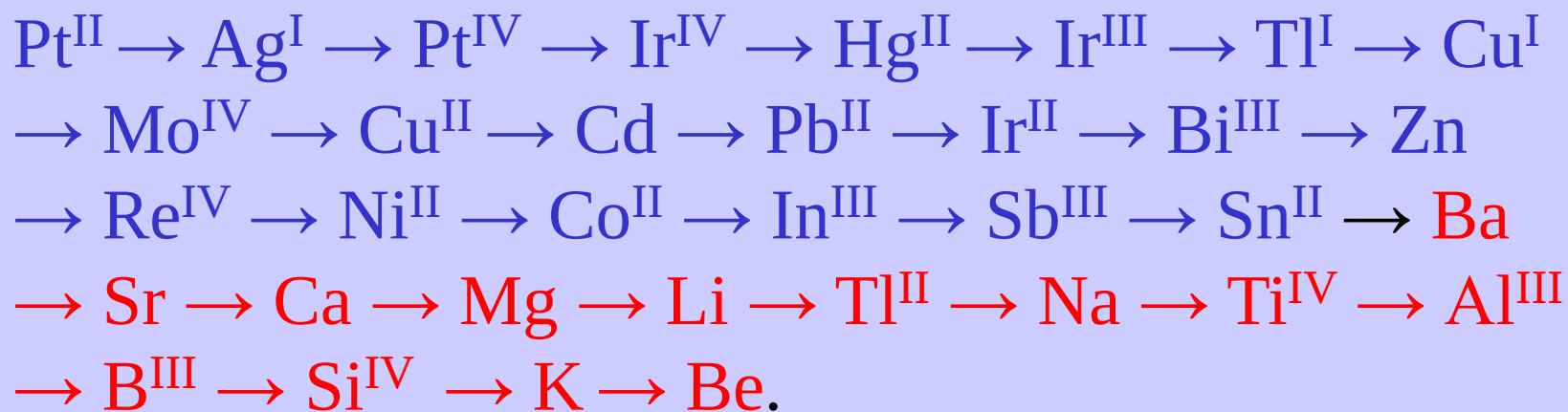
Работы Маракушева, Безмена, Щербины, Урусова позволили построить сводный ряд понижения сродства к сере и увеличению сродства к кислороду:



В этом ряду сульфид каждого металла устойчив в ассоциации с оксидами всех последующих металлов (например, $\text{CuS} + \text{PbO}$, $\text{SnS} + \text{MgO}$).

Индекс самородности

Работы Маракушева, Безмена, Щербины, Урусова позволили построить сводный ряд понижения сродства к сере и увеличению сродства к кислороду:



Металлы начала ряда (до двухвалентного олова включительно) встречаются в природе обычно в виде халькогенидов, а **начиная с бария - исключительно в кислородных соединениях** (кажущееся исключение - ольдгамит CaS не встречается в земных условиях и найден только в метеоритах).

Индекс самородности

Заметим, что чем больше поля термодинамической устойчивости сульфидов и оксидов металлов, тем, очевидно, труднее получить или встретить их в природе в самородном состоянии. Как показали Маракушев и Безмен в 1972 г., размеры полей устойчивости металлов находятся в обратной зависимости от величин произведений химических потенциалов серы и кислорода, отвечающих их равновесиям при данной температуре с оксидами и сульфидами, например, для платины, при 298° К $(\mu\text{O}_2 \cdot \mu\text{S}_2)_{\text{Pt}} = 739$. Эта величина для самородной платины принимается в качестве эталона за некоторую условную единицу «самородности».

Индекс самородности

Тогда *показатель самородности* N некоторого металла M будет определяться следующим соотношением:

$$N_M = \frac{(\mu_{O2} \cdot \mu_{S2})_{Pt}}{(\mu_{O2} \cdot \mu_{S2})_M} = \frac{739}{(\mu_{O2} \cdot \mu_{S2})_M}$$

По данной формуле можно построить так называемые *ряды самородности*. Например, для четырехвалентных металлов он выглядит следующим образом: Pt (1,00) → Ir (0,47) → Os (0,35) → Ru (0,32) → Re (0,16) → Sn (0,10) → W (0,09) → Mo (0,06) → Si (0,05) → Ti (0,05).

Индекс самородности

Тогда *показатель самородности* N некоторого металла M будет определяться следующим соотношением:

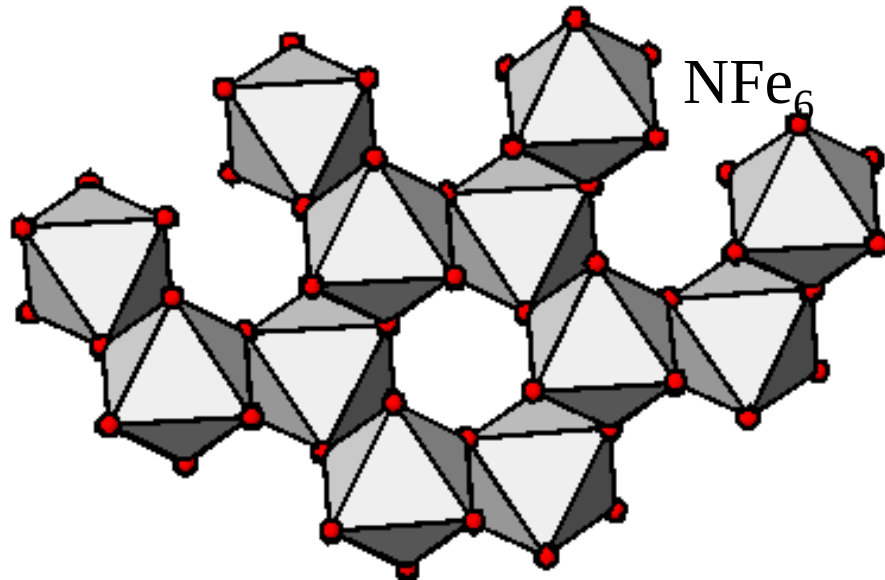
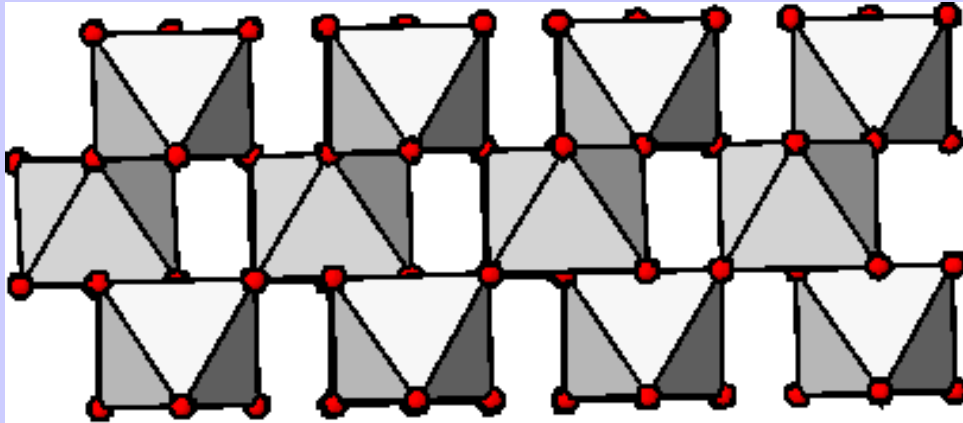
$$N_M = \frac{(\mu_{O2} \cdot \mu_{S2})_{Pt}}{(\mu_{O2} \cdot \mu_{S2})_M} = \frac{739}{(\mu_{O2} \cdot \mu_{S2})_M}$$

Давно подмечено, что для нахождения металлов в самородном состоянии их N должен быть не ниже, чем 0,1.

И действительно самородные Ag^I ($N=3,79$), Pt^{IV} ($N=1,00$), Hg^{II} ($N=0,61$), Ir^{IV} ($N=0,47$), Os^{IV} ($N=0,35$), Cu^{II} ($N=0,28$), Bi^{III} ($N=0,23$) достаточно обычны, а W , Mo , Ti или Si ($N<0,1$) в самородном состоянии неизвестны

- В природных условиях отсутствуют многие полученные в лаборатории валентности элементов: например, V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{6+} , Mn^{7+} , Mo^{2+} , Mo^{3+} , Mo^{5+} и др.
- Иногда в ходе природных реакций подобные соединения все-таки могут образоваться.
- Тем не менее, в силу своей неустойчивости на Земной поверхности они будут недолговечны.
- Такие минералы Ферсман предложил назвать ***хроноксенами*** (враждебными времени). Современные хроноксены — это многие минералы, образующиеся при вулканических извержениях, например, **сидеразот** Fe_3N .

Сидеразот Fe_3N .



The iron - nitrogen system.
The crystal structures of
epsilon-phase iron nitrides
Jack K.H.

Acta Cryst. (1952),
V.5, 404-411

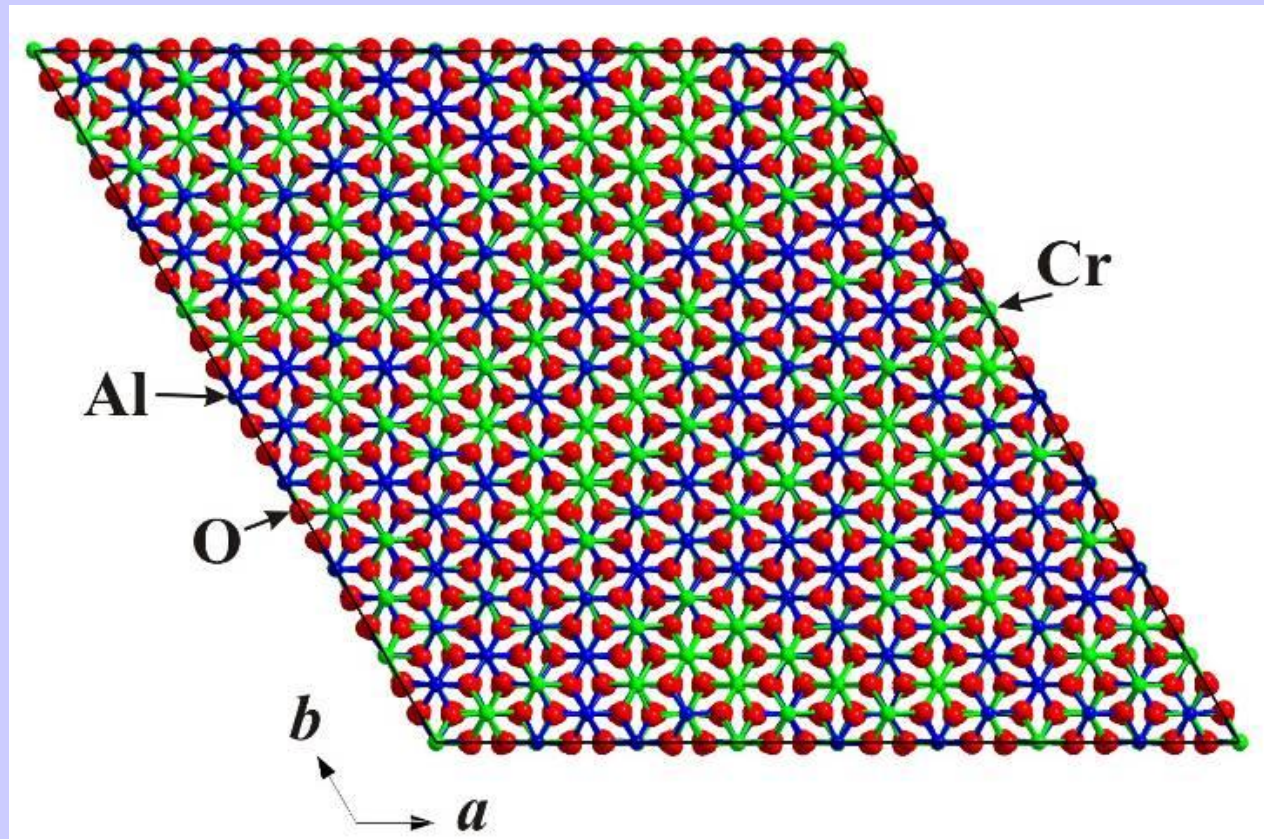
Почему число известных минеральных
видов столь невелико?



ОТВЕТ:

- 1) Специфика термодинамической и химической обстановки на поверхности Земли;
- 2) Групповое поведение ряда элементов - кристаллохимических соседей;
- 3) Маскировка и изоморфное рассеяние редких элементов **накладываются на общую распространенность атомов в Земной коре.**
- 4) В сочетании с принципом ЖМКО это дает **ошеломляющий эффект существенной ограниченности числа минеральных видов по сравнению с многообразием соединений технологической химии.**

Локальная структура твердых растворов замещения



Локальная структура твердых растворов

Ясно, что с помощью дифракционных методов исследователь получает экспериментальные данные о так называемой *средней* (или усредненной) структуре кристалла твердого раствора, в общих позициях которого размещаются атомы элементов разного размера, заряда, электронного строения и т.п.

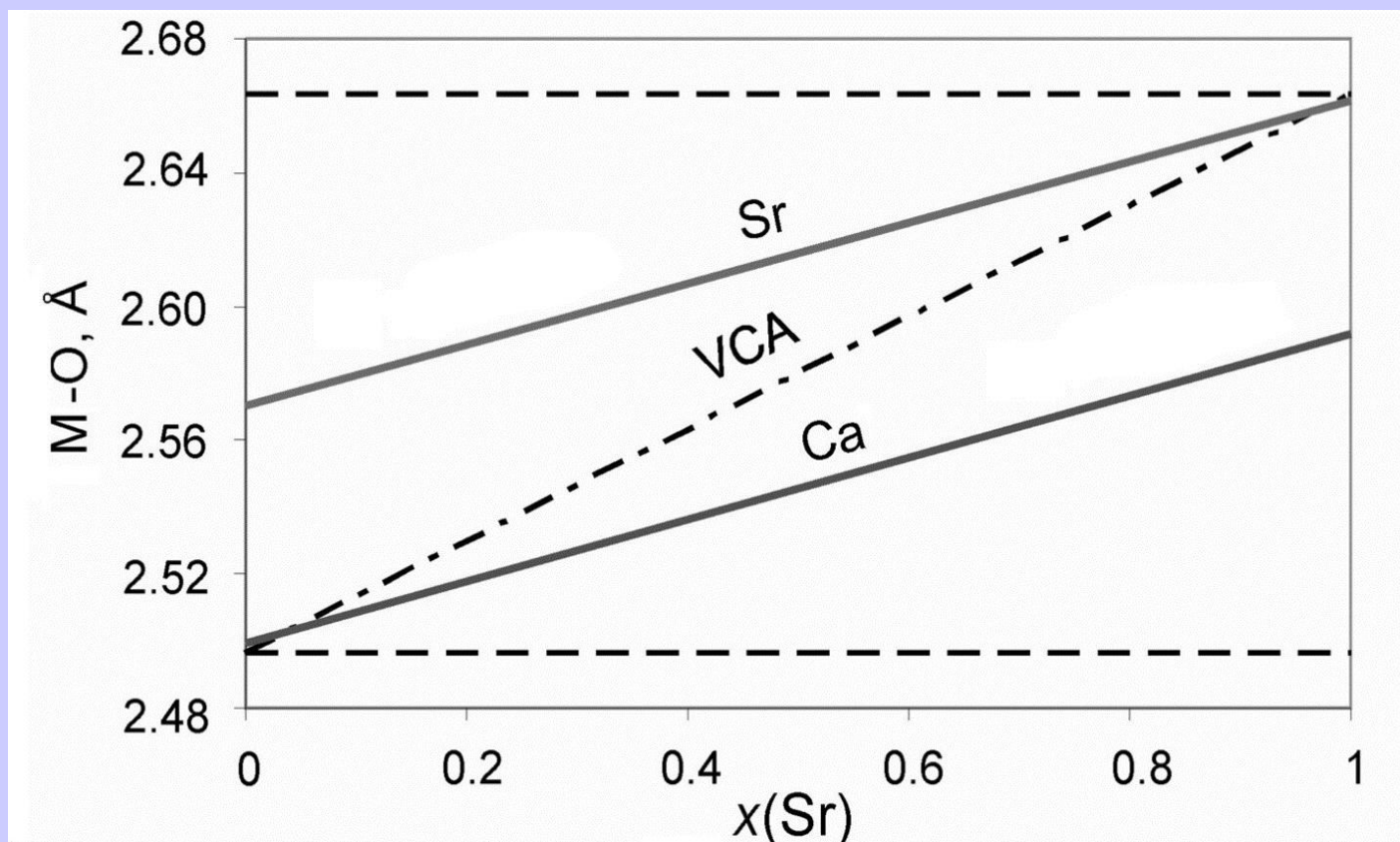
В средней структуре в роли результатов структурного анализа выступают усредненные позиции атомов, средние межатомные расстояния, средние периоды решетки и т.д.

Локальная структура твердых растворов

Реальные расстояния, углы связей, объемы и др. находятся между двумя крайними идеализированными представлениями о структуре кристалла: так называемым *виртуальным кристаллом* (Virtual Crystal Approximation = VCA), в котором все структурные параметры усреднены в соответствии с составом,

и так называемой моделью «**чередования связей**», в которой все атомы, находящиеся в общей позиции, сохраняют свои «стандартные» (неизменные) размеры, объемы и др.

Локальная структура твердых растворов



Модель виртуального кристалла VCA (штрих-пунктир), модель чередования связей (горизонтальные пунктирные линии) и реальные зависимости длин Ca-O и Sr-O связей в одной смешанной по составу позиции (на примере изоморфного замещения в апатите).

Локальная структура твердых растворов

Различие этих представлений, которые в «средней» (экспериментальной) структуре неотличимы друг от друга и с одинаковым успехом могут использоваться для описания эксперимента, отражается *степенью релаксации* реальной структуры λ

$$\lambda^Q = 1 - \frac{\overline{Q_{mv.p-p}} - Q}{Q_{adдит} - Q}$$

где λ^Q — параметр релаксации некоторого структурного параметра Q (позиции атома, межатомного расстояния, атомного объема и др.) ... $\lambda^Q = 0$ при отсутствии релаксации (модель виртуального кристалла), $\lambda^Q = 1$ при полной релаксации (модель чередования связей), $0 \leq \lambda^Q \leq 1.0$ для реального кристалла.

Локальная структура твердых растворов

Экспериментальные сведения о реальной локальной структуре твердого раствора могут быть получены с помощью современных электронно-микроскопических и спектроскопических методов, например, с помощью оптической спектроскопии, эффекта Мессбауэра или методов EXAFS, XANES и др.

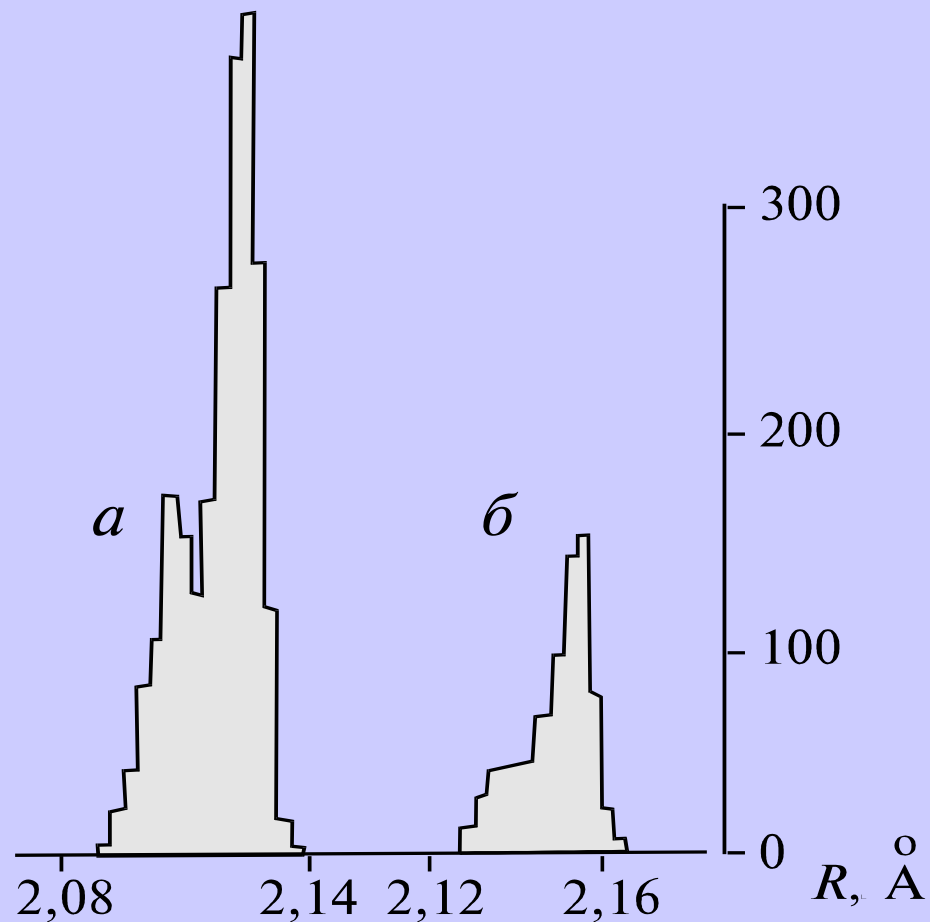
Между тем число экспериментальных работ по изучению локальной структуры твердых растворов минералов остается весьма ограниченным.

Локальная структура твердых растворов

В связи с этим теоретический анализ локальной структуры твердых растворов минералов и неорганических материалов представляет несомненный интерес как сам по себе, так и как инструмент для построения реалистичных моделей и последующей расшифровки данных микроскопических и спектроскопических методов.

Теоретические анализы локальной структуры твердых растворов могут основываться на феноменологических моделях, атомистических расчетах, либо расчетах *ab-initio*.

Локальная структура твердых растворов



Результаты ДЛС - моделирования расстояний Mg-O (*a*) и Fe-O (*б*) в твердом растворе $\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}$.

Локальная структура твердых растворов

Доллас (Dollase, 1980) ввел понятие «податливости» катионной позиции (site compliance) C_s , под которой подразумевается реальная доля увеличения (или уменьшения) длины связи в пределе бесконечного разбавления (очень малое количество примесных атомов) относительно разности длин связи чистых компонентов.

Локальная структура твердых растворов

Например, связь Fe-O длиннее Mg-O на 0,058 Å, но релаксация структуры приводит к тому, что действительное увеличение средней длины Fe-O в периклазовом твердом растворе MgO:Fe составляет только 0,03 Å, или 52% от разности межатомных расстояний в чистых компонентах, т.е. $C_s = 52\%$.

Подобным образом вблизи чистого вюститита, т.е. в разбавленном растворе FeO:Mg, среднее расстояние Mg-O не на 0,058 Å короче, чем Fe-O, а только на 0,03 Å, т.е. значение C_s для структуры FeO также 52%.

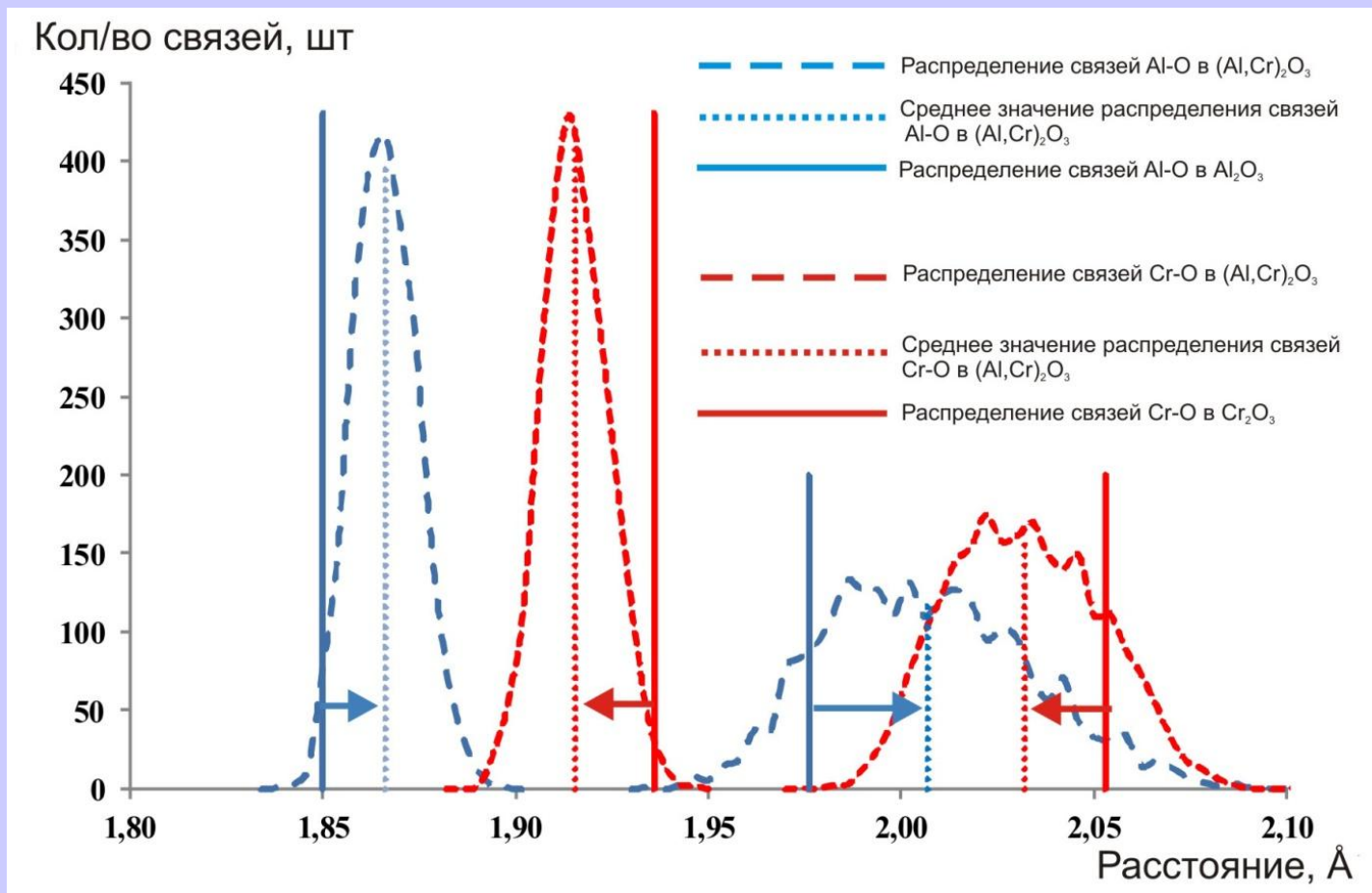
Локальная структура твердых растворов

Нетрудно понять, сравнивая определение податливости позиции C_s с параметром релаксации λ что между ними существует простое соотношение

$$C_s = 1 - \lambda$$

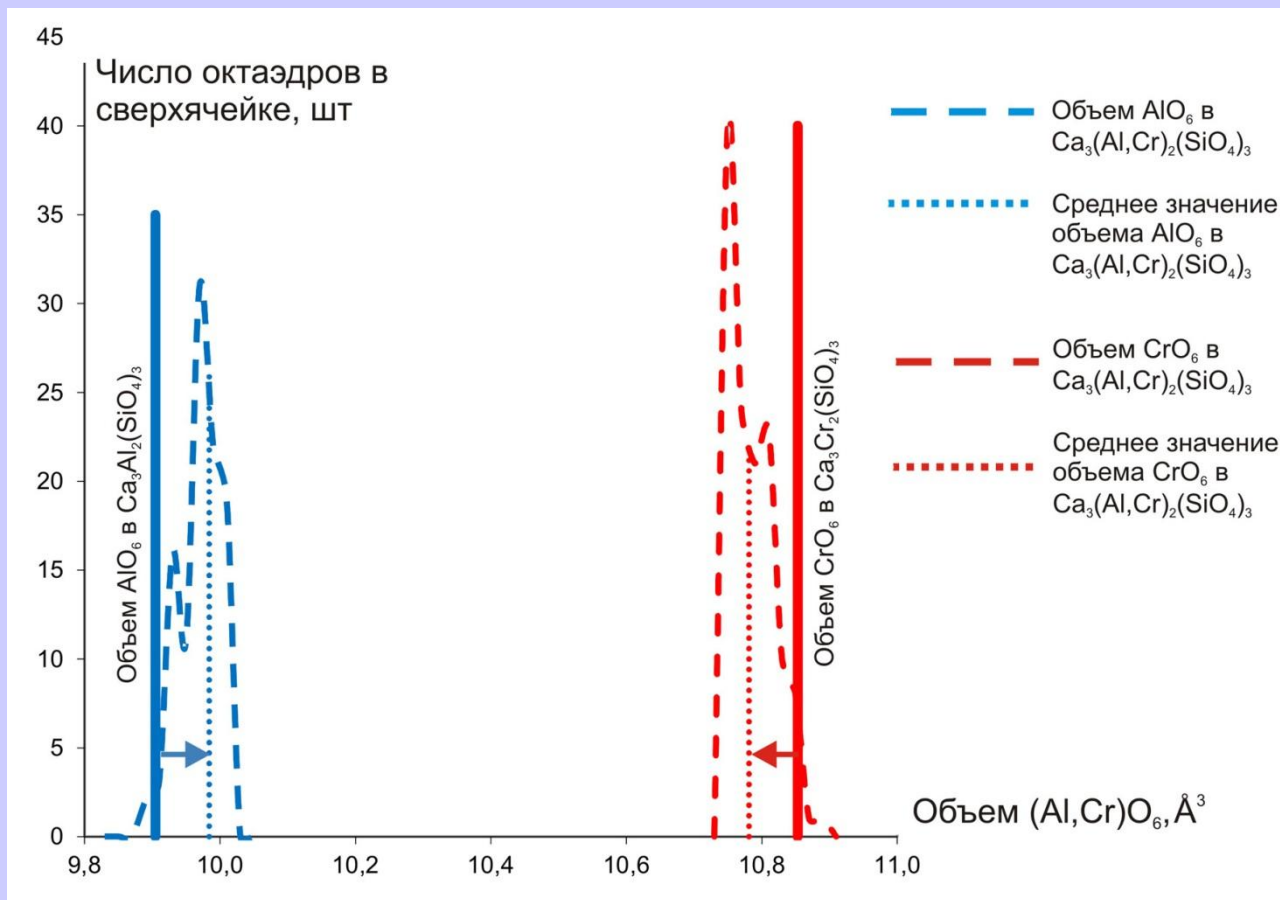
Другими словами, чем больше податливость позиции, тем меньше релаксация связей вокруг примесного атома, находящегося в ней, т. е. тем ближе они остаются по величине к своим расстояниям в чистом кристалле примесного компонента. Доллас сделал вывод, что параметр податливости позиции C_s находится в обратной зависимости от координационного числа ближайших к примеси соседей, поскольку именно они испытывают наибольшее смещение.

Локальная структура твердых растворов



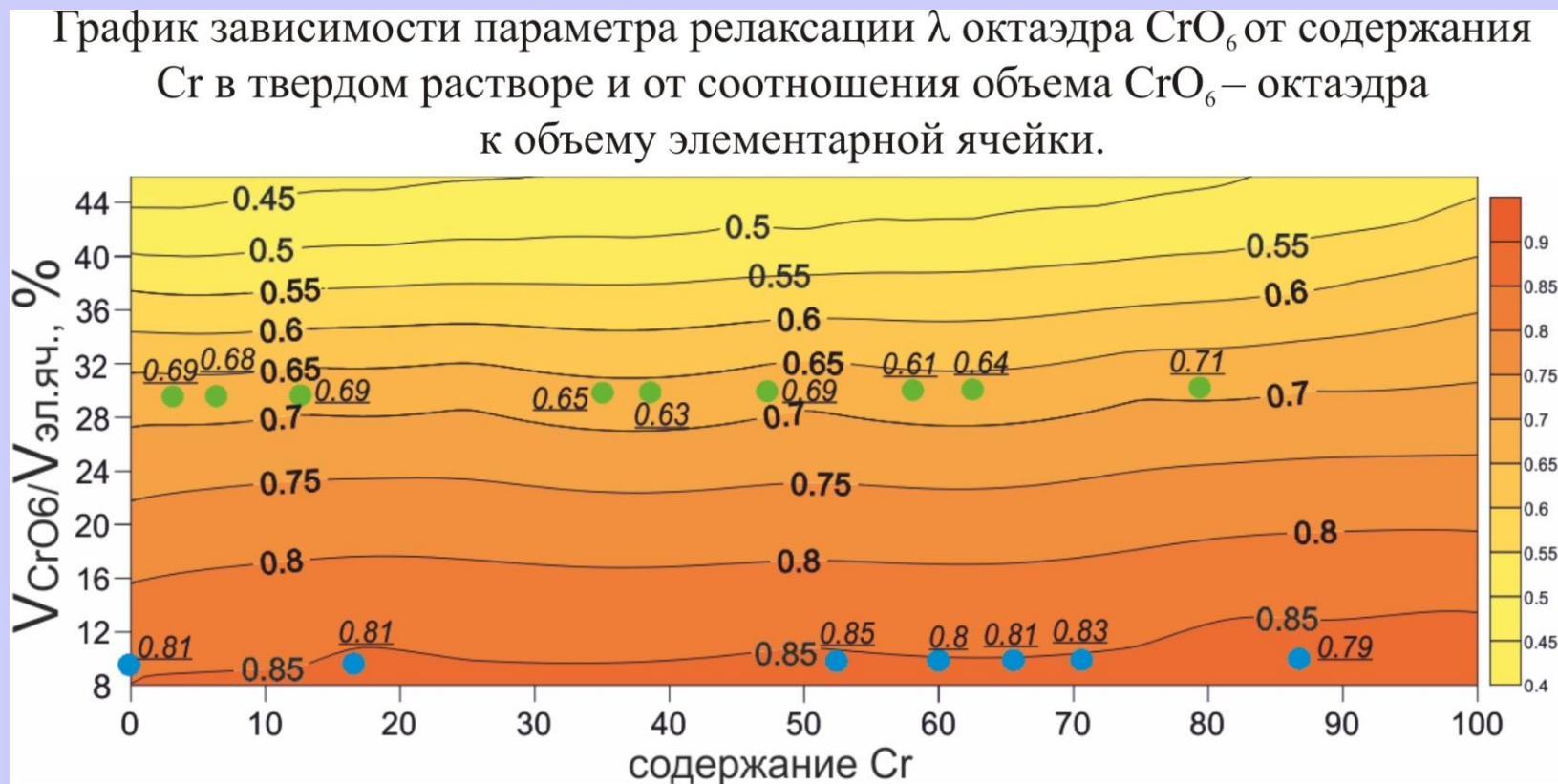
Частотное распределение связей типа М-О ($\text{M}=\text{Al}, \text{Cr}$) в твердом растворе $(\text{Al}_{1.0}, \text{Cr}_{1.0})\text{O}_3$. Средние положения пиков Al-O и Cr-O в твердом растворе показаны вертикальными пунктирными линиями, а соответствующие расстояния в исходных оксидах - сплошными линиями.

Локальная структура твердых растворов



Частотное распределение объемов октаэдров MO_6 ($\text{M}=\text{Al,Cr}$) в твердом растворе гроссуляр–уваровит. Средние положения объемов AlO_6 и CrO_6 в твердом растворе показаны вертикальными пунктирными линиями, а соответствующие значения в беспримесных гранатах - сплошными линиями.

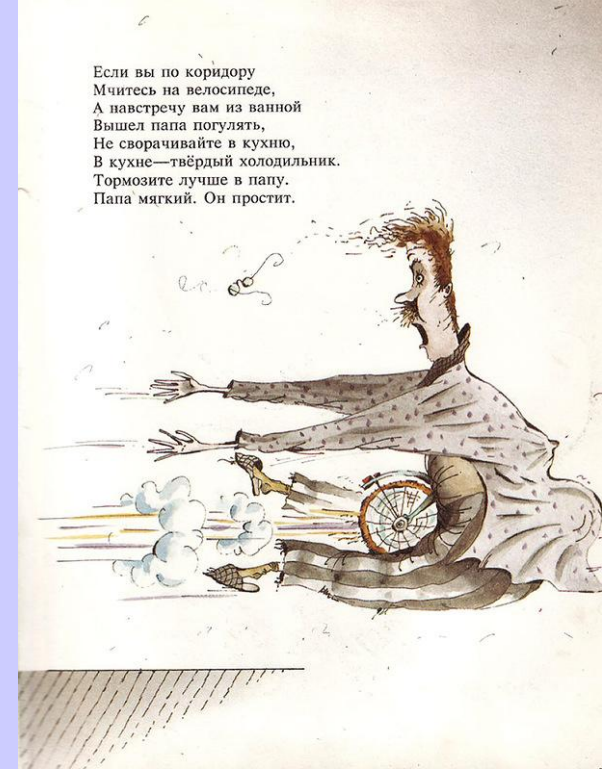
Анализ результатов расчетов, проведенных в работах Еремина, Урусова, Талиса, Громаловой и др. позволил выявить основные факторы, определяющие значение параметра релаксации (на примере значения λ^R октаэдра CrO_6). Рассчитанные значения параметра релаксации λ в изученных системах твердых растворов приведены на рисунке.



Рассчитанные из экспериментальных данных значения λ показаны на графике зелеными [Halenius U. et al. (2010)] и голубыми [Langer K. et al. (2004)] кружками.

Система	λ^R
$\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ гроссуляр-уваровит [(атомистическое моделирование)	0,86
$\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ гроссуляр-уваровит (спектроскопические данные)	0,82
$\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ гроссуляр-уваровит (спектроскопические данные)	0,77
$\text{Mg}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ пироп-кноррингит (спектроскопические данные)	0,77
$\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ шпинель-магнезиохромит (атомистическое моделирование)	0,67
$\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ шпинель-магнезиохромит (спектроскопические данные)	0,69
$\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ ганит-цинкохромит (спектроскопические данные)	0,60
$\text{Be}(\text{Al}_{0.67}\text{Cr}_{0.33})^{\text{M1}}(\text{Al}_{0.33}\text{Cr}_{0.67})^{\text{M2}}\text{O}_4$ хризоберилл- мариинскит (атомистическое моделирование)	0,67
$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ корунд-эсколаит (атомистическое моделирование)	0,45
$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ корунд-эсколаит (спектроскопические данные)	0,46
$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ корунд-эсколаит (спектроскопические данные)	0,60
$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ корунд-эсколаит (спектроскопические данные)	0,47

Определяющим фактором для значения $\lambda(\text{CrO}_6)$ является отношение *объема изоморфной позиции ко всей элементарной ячейке* — чем она меньше (больше неизменяемая **общая структурная единица**), тем больше параметр релаксации.



Между тем, содержание Cr в твердом растворе слабо влияет на параметр релаксации и в первом приближении можно считать, что расстояния Cr-O меняются линейно с составом. Отметим, что для $\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$, $\text{Mg}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ и $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$ результаты определения λ различными методами превосходно согласуются между собой.

Оценка абсолютных смещений атомов из стартовых позиций, происходящих в процессе искажения кристаллической структуры твердого раствора, является достаточно сложной и неопределенной задачей. Это связано с тем, что при этом меняются не только атомные координаты, но и сами параметры элементарной сверхячейки, и формально выбранная точка начала координат не дает полной информации о величине смещений атомов из их начальных положений.

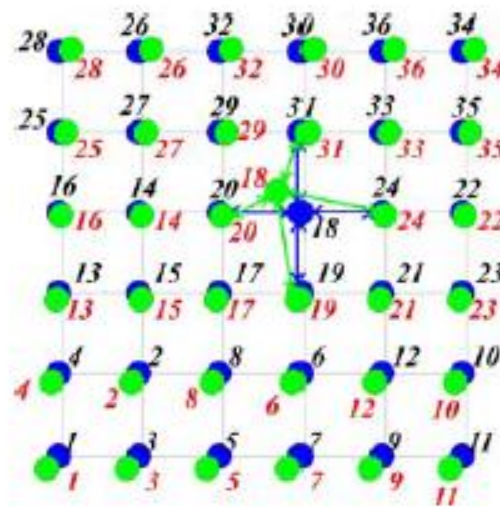
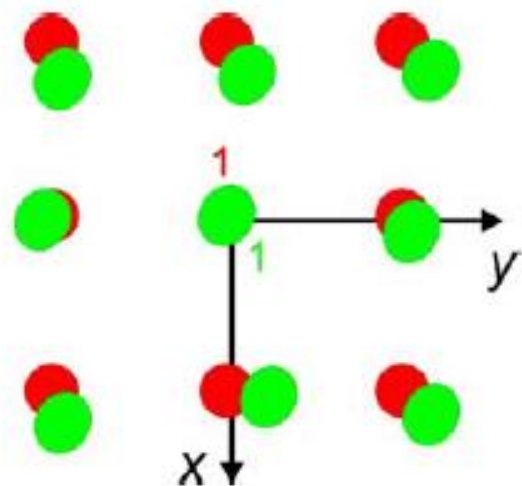


Рис 1 а) – выбор начала координат для каждого атома; б) нахождение наиболее подвижных атомов (зеленые атомы – конечная конфигурация).

Сдвигаемость i -атома ω_i определяется как усредненная по всем парам i - j среднеквадратичная разность их начального и конечного расстояний:

$$\omega_i = \sum_{j=i+1,n} (R_{ij} - R'_{ij})^2 / n. \quad (2-7)$$

Здесь n – число частиц в ячейке (либо в сфере заданного радиуса, меньшего по величине, чем расстояние от центра сверхячейки до ее границы), внутри которой анализируются атомные смещения, R_{ij} и R'_{ij} начальное и конечное расстояние от атома i до атома j , соответственно. Требование, чтобы сфера, помещенная в центр сверхячейки, не выходила за ее границы, вводится для того, чтобы некоторые расстояния не считались дважды и не искажали величину ω_i (см. рис 2-16).

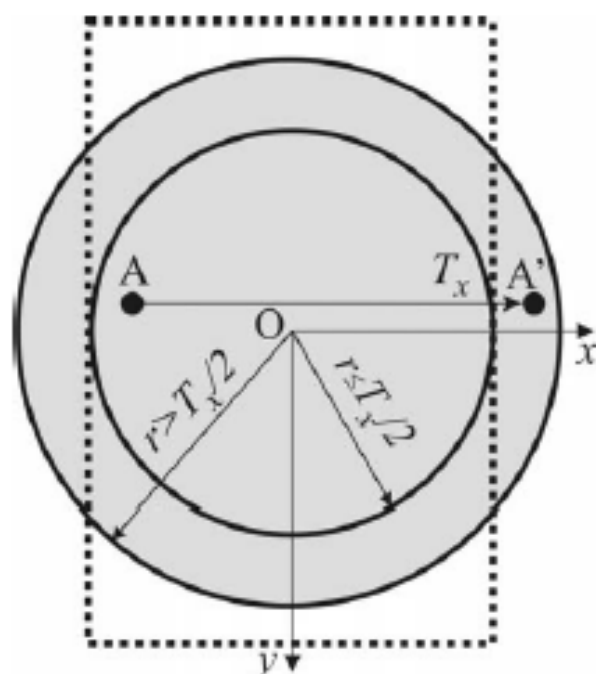
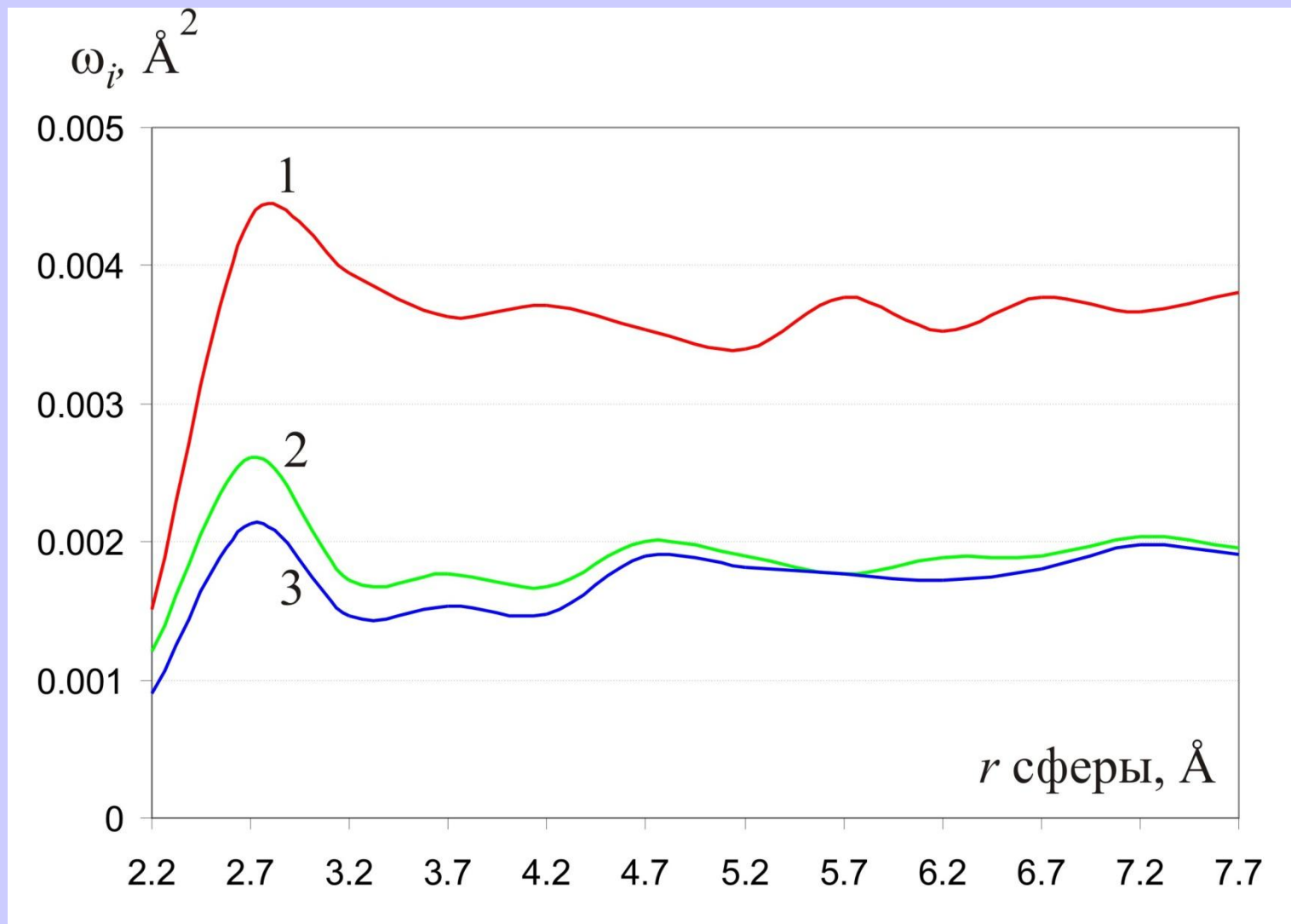
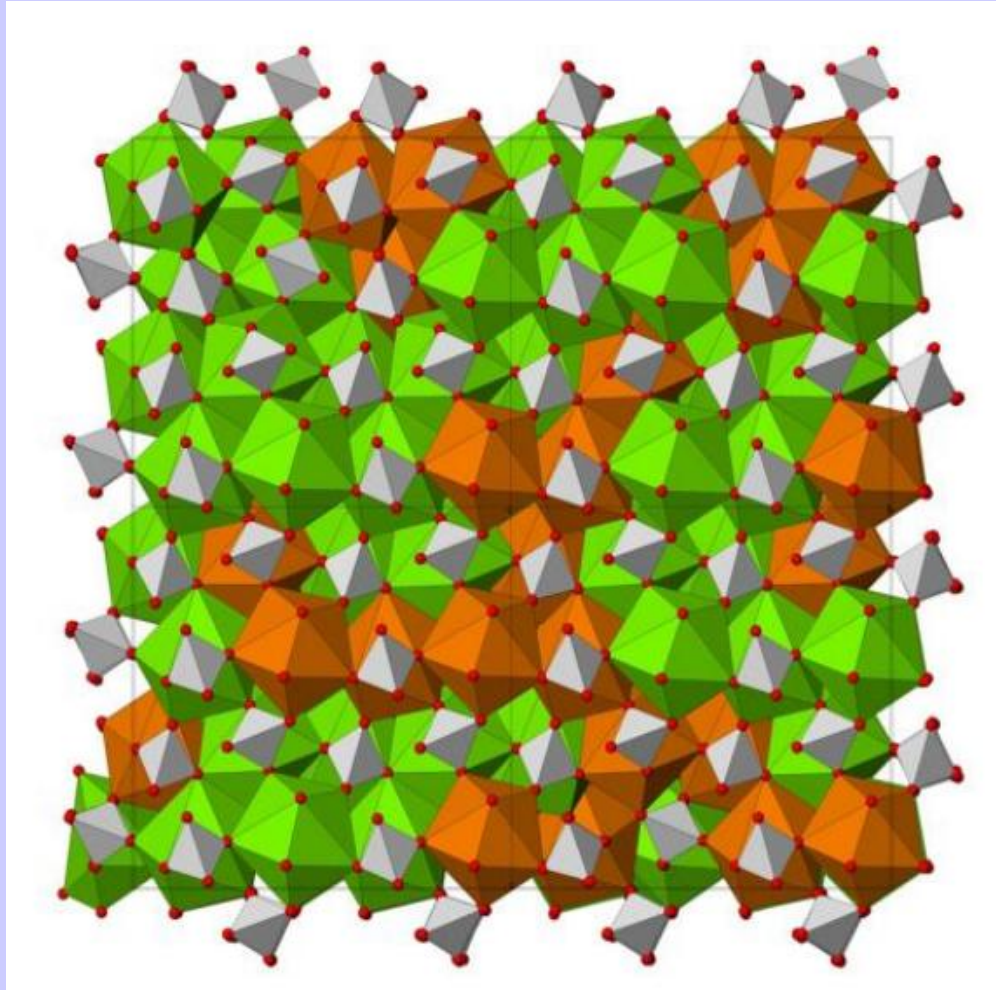


Рис. 2-16. Выбор сферы для расчета по программе Relax. В случае радиуса сферы $r < T_x/2$ (T_x – минимальный трансляционный вектор в случае прямоугольной системы координат) расстояние AO будет рассчитано один раз, в случае $r > T_x/2$ – два раза.



Зависимость сдвигаемостей атомов в системе корунд – эсколаит от радиуса выбираемой для анализа сферы. Изменение значений w для атомов кислорода показано линией «1», хрома – «2», алюминия – «3»

Порядок-беспорядок в кристаллических структурах



В настоящее время математический аппарат теоретической кристаллохимии позволяет во многих случаях *заменять физический эксперимент математическим*.

Качественный скачок повышения быстродействия компьютеров в первые два десятилетия XXI-ого века позволил перейти к предсказанию кристаллических структур не только соединений с фиксированной стехиометрией, *но и протяженных твердых растворов, которыми являются все природные минералы без исключения*, причем как методами «из первых принципов», так и полуэмпирическими методами межатомных потенциалов.

Круг решаемых задач:

- моделирование полиморфных переходов,
- *оценка пределов изоморфных замещений и свойств смешанных кристаллов,*
- предсказание свойств еще не синтезированных соединений,
- создание реалистичной картины строения глубинных геосфер.

Постановка проблемы

- 1) Реальный кристалл всегда представляет собой изоморфную смесь разнообразных химических элементов в кристаллографически - эквивалентных атомных позициях.
- 2) Распределение атомов чаще всего подчиняется статистическим законам. В случае сильного различия атомных характеристик происходит упорядочение с образованием сверхструктур пониженной симметрии (ильменит, доломит и т.д.).
- 3) Степень порядка оказывает огромное влияние на характеристики кристаллических структур одного химического состава (метрические, механические, оптические, термодинамические).
- 4) Чем ближе теоретическая модель воспроизводит реальное распределение, тем вероятнее добиться ее хорошей предсказательной результативности.

Оценка степени порядка - модель Брегга-Вильямса

Распределение атомов в смешанной подрешетке **может (практически всегда!)** отклоняться от полностью неупорядоченного (статистического) распределения и описываться степенью ближнего порядка.

Понятие степени ближнего порядка σ было введено Брэггом и Вильямсом [*Bragg and Williams, 1934-1935*]

$$\sigma = \frac{q - q_{\min}}{q_{\max} - q_{\min}},$$

параметр, равный отношению числа разнородных пар M^1-M^2 к общему числу пар катионов во второй координационной сфере и усредненный для всех изоморфных позиций в структуре.

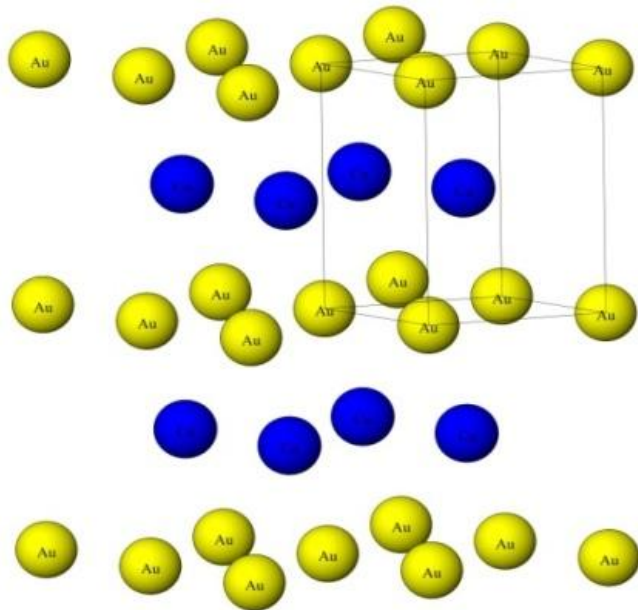
Значение $q_{\min}$ соответствует этому отношению для неупорядоченного твердого раствора с минимальным количеством разнородных пар, и его величина равна **удвоенному произведению концентраций чистых компонентов $2 \times x \times (1-x)$** .

Величина $q_{\max}$ отвечает максимальному отношению числа разнородных пар M^1-M^2 к общему числу (**упорядоченная сверхструктура**).

Оценка степени порядка - модель Брегга-Вильямса

Рассмотрим в качестве примера соединение CuAu с произвольной степенью порядка. При эквимоллярном составе $\text{Cu}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ упорядоченная структура образуется при послойном чередовании атомов Cu и Au типа

... CuAuCuAu... в направлении одной из кристаллографических осей с понижением кубической симметрии до тетрагональной.



В этом случае параметры q_{min} и q_{max} можно определить следующим образом:

$$q_{min} = 2 \times 0.5 \times 0.5 = 0.5$$

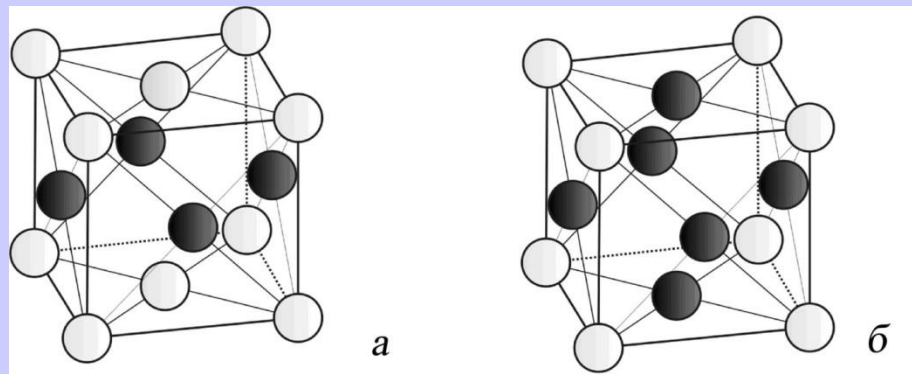
$$q_{max} = 8/12 = 0.6667$$

в окружении каждого катиона в структуре типа CuAu восемь из двенадцати катионов являются атомами другого сорта

Если степень ближнего порядка σ становится для некоторых составов равной единице, то твердый раствор превращается в **соединение определенного стехиометрического состава** (в данном случае CuAu)

Оценка степени порядка - модель Брегга-Вильямса

В противном случае (степень ближнего порядка не равна единице) он характеризуется структурой, в которой происходит релаксация позиций катионов, анионов и, следовательно, искажение всех межатомных расстояний. Это значит, что **структура твердого раствора в общем случае не подчиняется строгой трехмерной периодичности**. Для полностью неупорядоченного состояния $\sigma \rightarrow 0$.

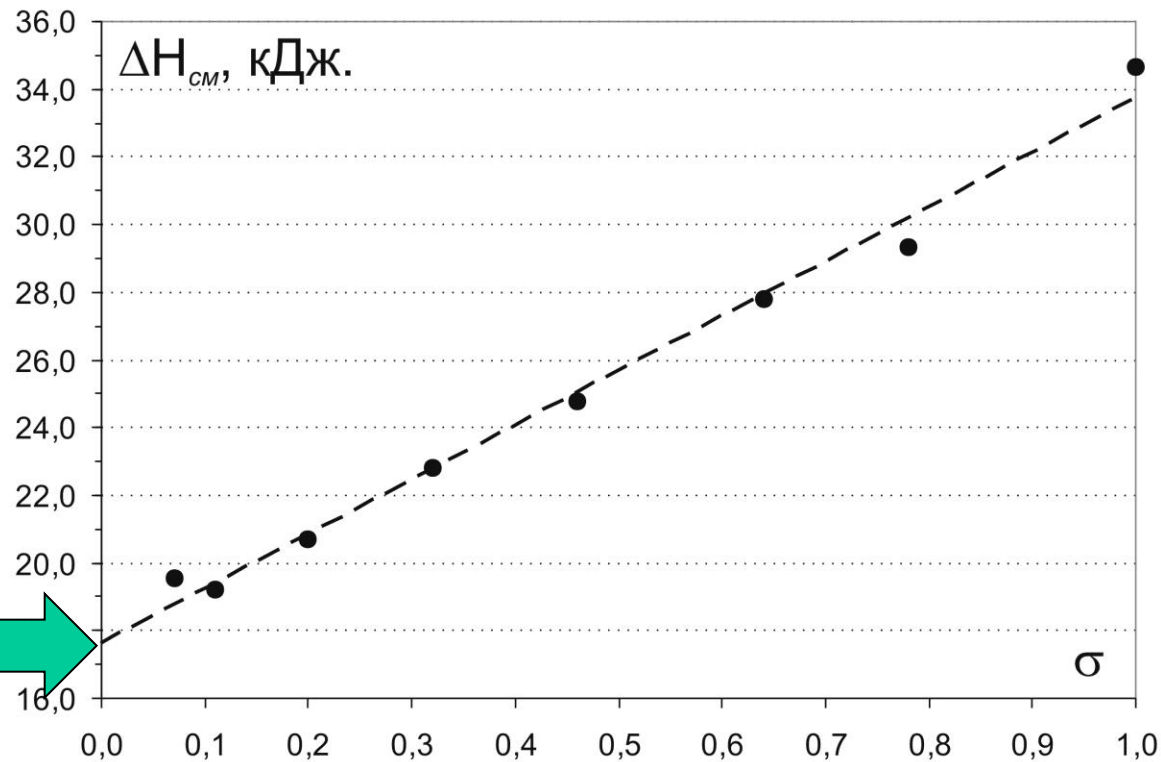


При составах $\text{Cu}_{0.25}\text{Au}_{0.75}$ (и наоборот) упорядоченная структура образуется при размещении атомов Cu в вершинах, а атомов Au – в центрах граней ГЦК-ячеек и наоборот, соответственно (рис. б).

Тогда $q_{\min} = 2 \times 0.25 \times 0.75 = 0.375$, а $q_{\max} = 0.50$ (среднее значение, так как три четверти катионов имеют 8 катионов своего и 4 другого сорта в своем координационном окружении, и одна четверть – 12 катионов другого сорта)

Для этих конкретно случаев существует возможность рассчитать степень порядка σ в заданных составах твердого раствора и построить графики **зависимости различных свойств смешения** (например, энтальпии смешения $\Delta H_{\text{см}}$) **от степени ближнего порядка σ** .

Оценка степени порядка - модель Брегга-Вильямса

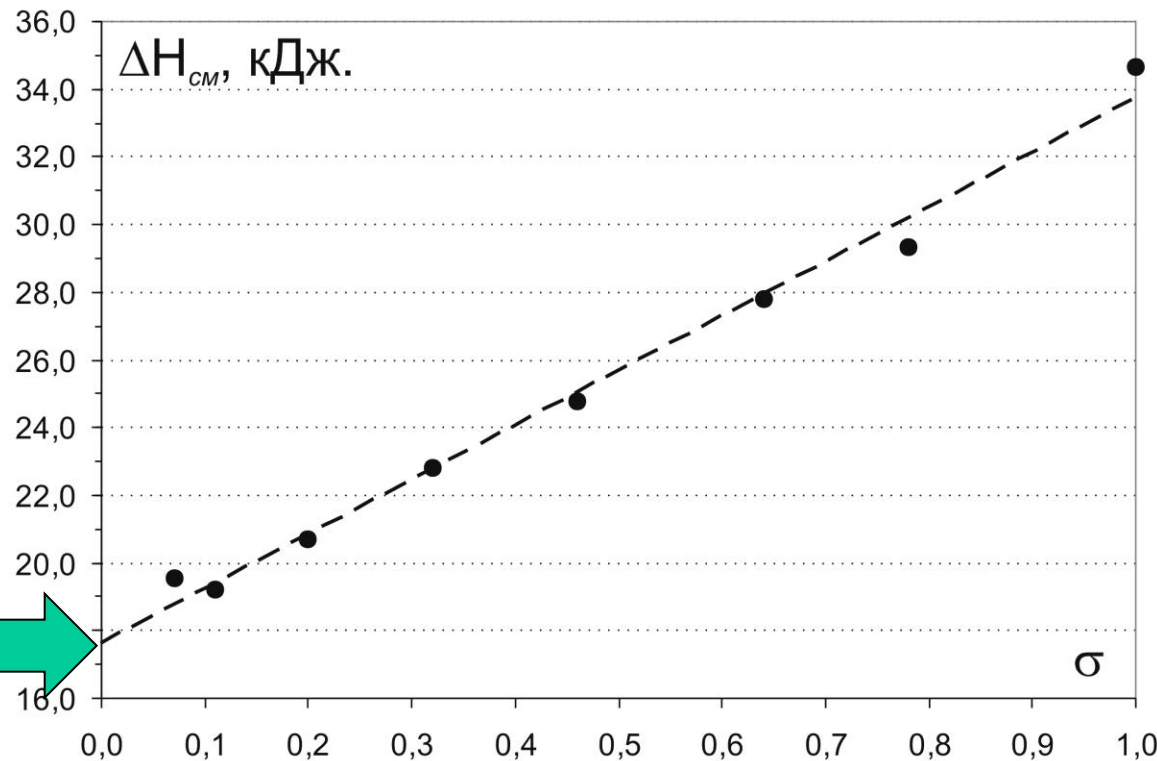


Проведя линейную экстраполяцию на величину $\sigma = 0$, можно **оценить** значение некоторого свойства смешения (например, энтальпии смешения $\Delta H_{см}$) для полностью неупорядоченного твердого раствора.

К сожалению, такой подход не лишен и ряда недостатков...

Во-первых, не всегда удастся получить конфигурации с малым значением σ , для подстановки в график, что сильно понижает достоверность прогнозной величины ($\sigma=0$).

Оценка степени порядка - модель Брегга-Вильямса



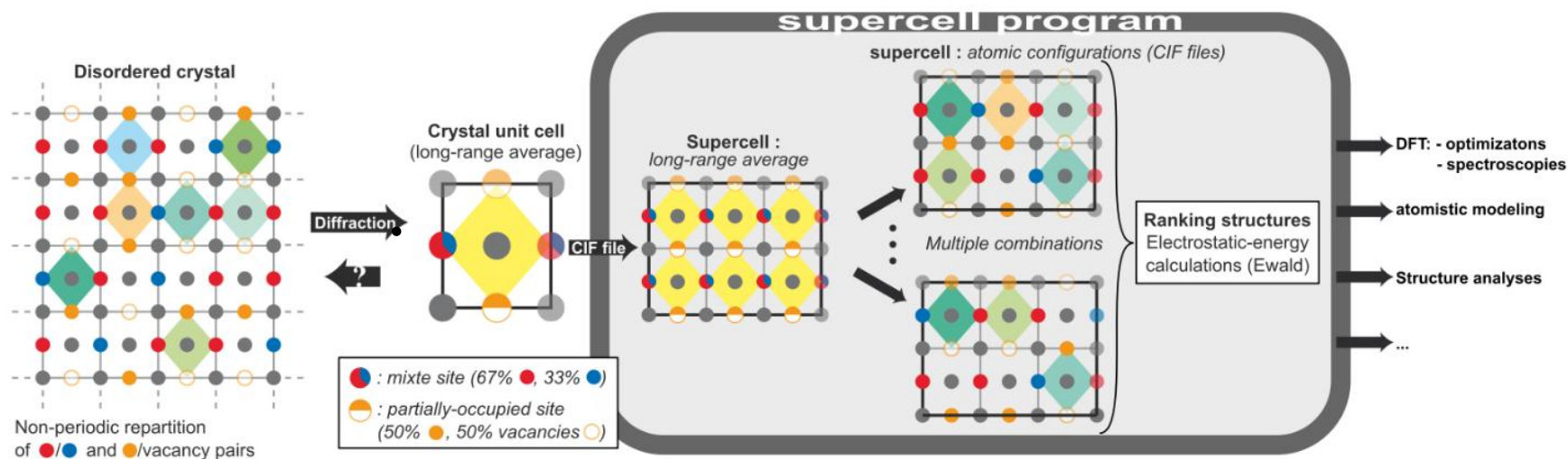
Проведя линейную экстраполяцию на величину $\sigma = 0$, можно **оценить** значение некоторого свойства смешения (например, энтальпии смешения $\Delta H_{см}$) для полностью неупорядоченного твердого раствора.

К сожалению, такой подход не лишен и ряда недостатков...

Во-вторых, очевидно, что для расчетов степени ближнего порядка σ по уравнению Брегга для получения величины q_{max} необходимо четко определить, как выглядит максимально упорядоченная сверхструктура для всех составов, что достаточно затруднительно, а для произвольных соотношений M^1 и M^2 **чаще всего просто невозможно.**

Современные подходы для расчета степени порядка

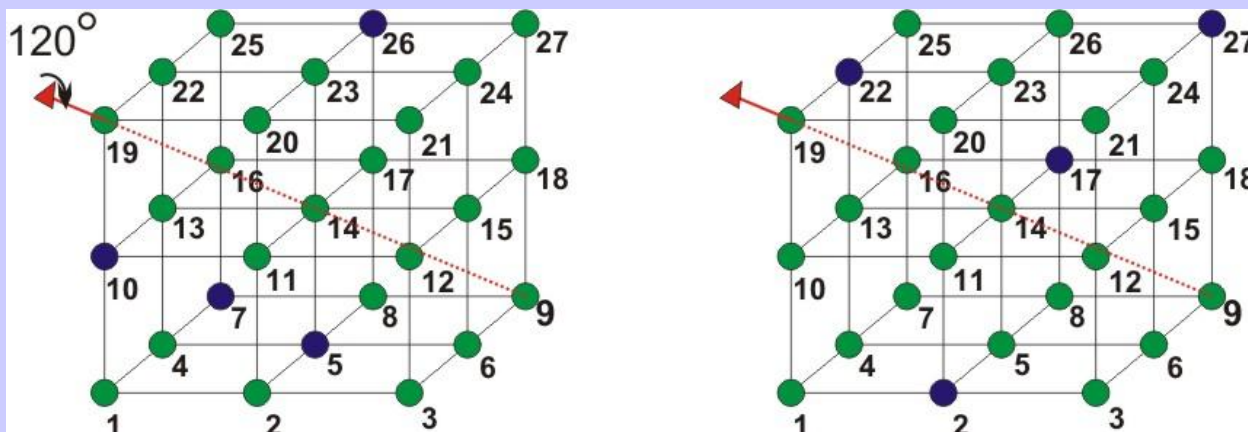
Можно простым перебором всех возможных вариантов найти наиболее энергетически выгодную конфигурацию...



Это не всегда достоверно...
и ДОЛГО!!

3. Современные подходы для расчета степени порядка

Любопытно оценить общее число возможных вариантов размещения атомов разного сорта внутри сверхячейки. При этом следует учитывать то обстоятельство, что число *топологически* различных конфигураций существенно меньше *общего* числа вариантов, рассчитанных методами математической комбинаторики, что связано с собственной симметрией сверхячейки ($m\bar{3}m$).



Два топологически равнозначных варианта размещения 4 примесных атомов в примитивной кубической $3 \times 3 \times 3$ сверхячейке (27 позиций)

Вариант 2-17-22-27 получается из варианта 5-7-10-26 вращением вокруг оси третьего порядка. В связи с этим оба формально различных варианта абсолютно равнозначны по взаимному расположению «синих» и «зеленых» атомов и обеспечивают одинаковую топологию связей разного типа.

Современные подходы для расчета степени порядка

Учет симметрии такой кубической сверхячейки позволяет уменьшить число топологически неэквивалентных вариантов по сравнению с общим числом вариантов в 48 раз, что с одной стороны неплохо. Но с другой стороны, при оценке времени перебора всех вариантов этот понижающий время расчета в 48 раз коэффициент оказывается совершенно бесполезным.

Общее число вариантов размещения 32 атомов шаров по ячейке из 64 позиций равно

$$\frac{64!}{32!(64 - 32!)} = 1,83262 \times 10^{18};$$

следовательно, число топологически разных вариантов в кубической ячейке такого размера будет равно $3,81797 \times 10^{16}$.

Оценив время анализа одной конфигурации на современном компьютере в одну десятитысячную секунды (**сверхоптимистично**), получим, что простой перебор всех топологически неравнозначных вариантов потребует

более ста тысяч лет

даже для такой маленькой ячейки.

Современные подходы для расчета степени порядка

Eremin N.N., Deyanov R.Z., Urusov V.S. // Choice of the supercell with the optimum atomic configuration in simulation of disordered solid solutions. Glass Physics and Chemistry, V. 34, № 1, с. 9-18.

Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов //М.:ГЕОС, 428 стр. + 20стр цв. вкл. ISBN 987-5-89118-581-0

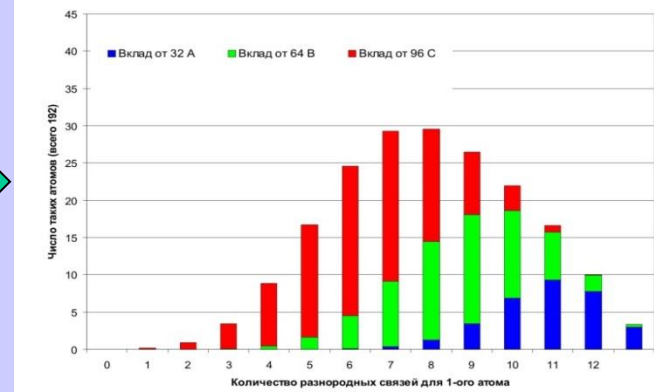
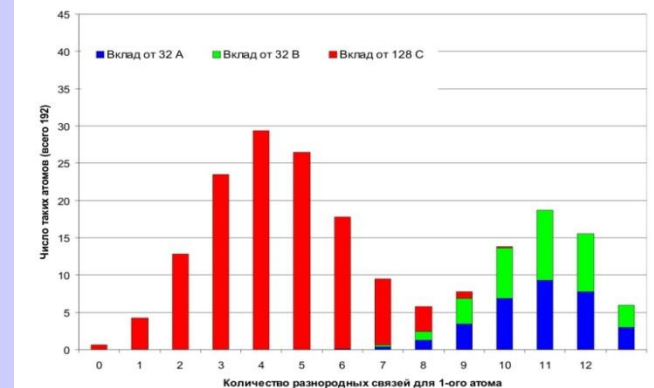
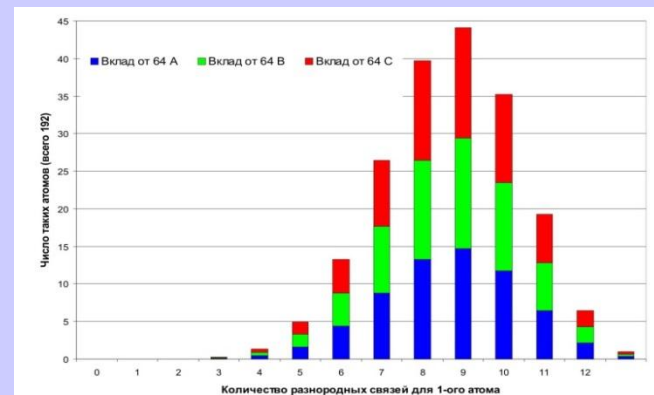
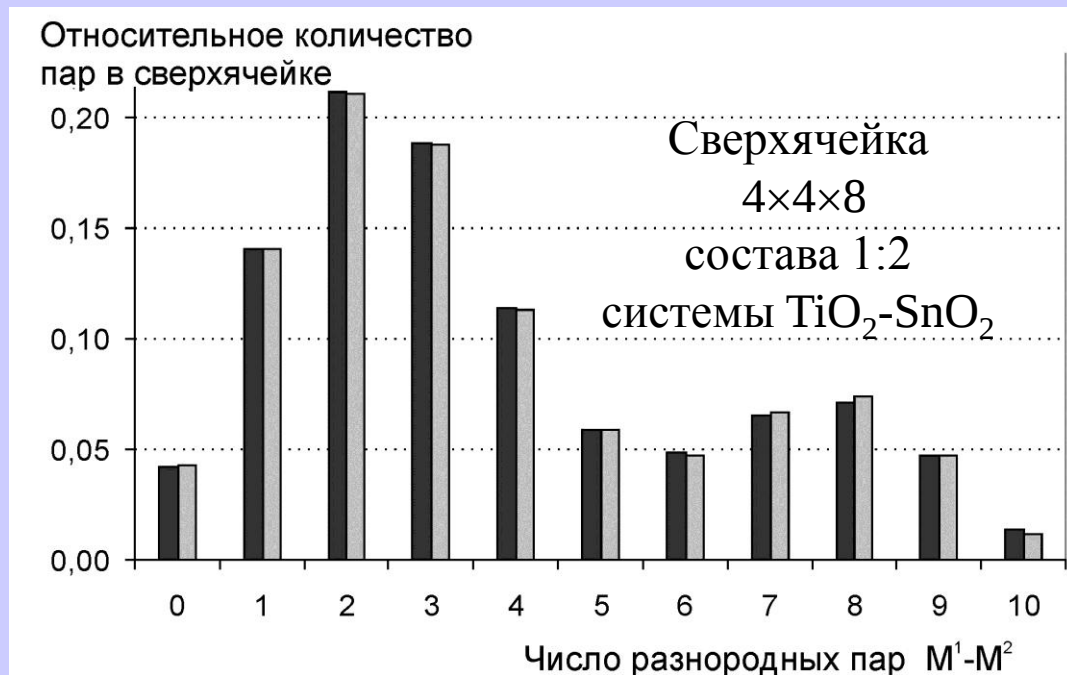


В качестве критерия степени неупорядоченности конфигурации используется величина квадратов отклонений числа разнородных пар атомов в координационной сфере для случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (критерий согласия Пирсона)

Множество случайных конфигураций анализируется (это как раз быстро!) по величине отклонения от идеальной статистической гистограммы частоты встречаемости разнородных вторых соседей для каждого состава (критерий χ^2).

Идеальную неупорядоченную конфигурацию находят методами комбинаторики. Результирующая гистограмма распределения получается как суперпозиция двух и более вкладов от атомов разных сортов в одной позиции

Современные подходы для расчета степени порядка



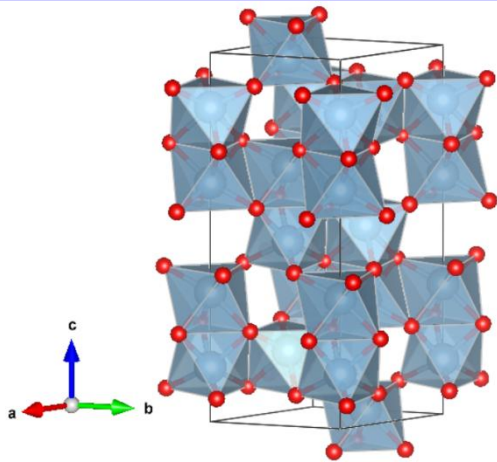
Рассчитанные теоретические вероятности для тройной системы $(A,B,C)_2X_3$ (корунд), содержащей в катионной подрешетке 192 атома:

- а) состав 1:1:1,
- б) состав 1:1:4,
- с) состав 1:2:3

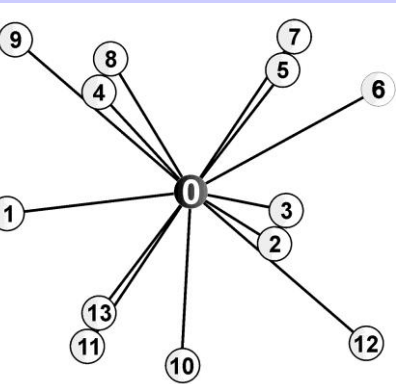


По оси абсцисс – число разнородных соседей (макс. 13) для данного структурного типа

Современные подходы для расчета степени порядка



В структурном типе корунда Al_2O_3 топология катионного окружения достаточно сложная. Катионная позиция в корундовом мотиве окружена во второй координационной сфере тремя катионами в своем слое. В слое выше ближний по вертикали сосед отсутствует, число ближайших соседей равно шести. В слое ниже количество соседей будет равно четырем (ближайший вертикальный сосед) и три катиона в октаэдрах, граничащие с ним в слое). При этом разброс расстояний М-М в корунде составляет от 2.65 до 3.50 Å.



Число вторых соседей в этом структурном типе равно 13 (1+3+3+6). Использовать меньшее число вторых соседей неверно.

Во-первых, при построении полиэдра с учетом только традиционно ближайших соседей (КЧ=4) центральный атом просто не попадет внутрь такого тетраэдра;

Во-вторых, при замыкании пространства полиэдра соседями 4-9 оказывается, что эти атомы «верхнего кольца» находятся дальше от центрального катиона, чем атомы 11-13, следовательно, их также необходимо принимать во внимание. Соответственно, число интервалов разбиения гистограммы $k+1$ для этого структурного типа будет равно 14.

Современные подходы для расчета степени порядка

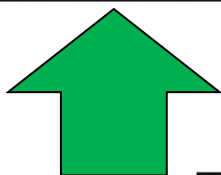
1 этап

Разработка согласованной модели потенциалов для моделирования крайних членов изоморфного ряда. Структурное моделирование чистых соединений, расчет их термодинамических свойств.



2 этап

Снятие симметрии. Создание сверхячейки. Нахождение оптимальной атомной конфигурации для каждого изучаемого состава.



3 этап

Проведение серий расчетов для заданных составов при различных PT условиях.



4 этап

Обработка результатов расчета. Нахождение термодинамических функций смешения. Определение границ взаимной растворимости.



5 этап

Анализ локальной структуры твердого раствора для выбранного состава. Получение гистограмм межатомных расстояний. Оценка подвижности атомов в твердом растворе.

Схема моделирования твердых растворов по предложенной методике

Современные подходы для расчета степени порядка

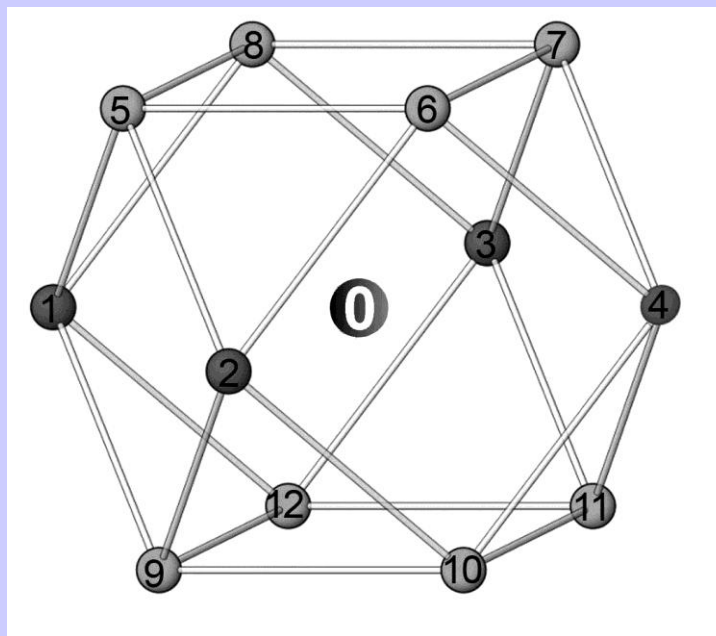
К достоинствам предложенного способа можно отнести:

- а) наличие однозначной количественной оценки качества конфигурации;
- б) возможность в рамках суперячеек разумных конечных размеров максимально приблизиться к имитации статистически неупорядоченного распределения в бесконечно протяженном кристалле макроскопических размеров (**снимается проблема periodic boundary conditions**);
- в) возможность в дальнейших расчетах термодинамических свойств обойтись одной или несколькими «репрезентативными» конфигурациями с заданной степенью порядка-беспорядка, что немаловажно для минимизации расчетного времени.
- г) Возможность уйти от некорректных аппроксимаций.

Современные подходы для расчета степени порядка

В качестве примера рассмотрим расчет теоретических вероятностей различных конфигураций вторых соседей для бинарной системы $A_{3/8}B_{5/8}X$ для структурного типа NaCl (12 соседей во второй координационной сфере) для сверхячейки, содержащей 256 катионных позиций.

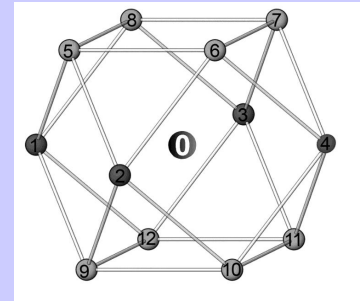
Для такой системы число интервалов разбиения гистограммы будет равно 13 (нет разнородных вторых соседей, 1 сосед другого сорта, два и т.д.).



Современные подходы для расчета степени порядка

Для твердого раствора состава A_nB_{1-n} получим:

$$P(i, n) = n^{k-i} \cdot (1-n)^i \cdot M$$



Разберем подробно один расчет. Вероятность $P_{(3,3/8)}$ (вероятность в точке наблюдения атома А встретить 3-ех разнородных соседей во второй координационной сфере) рассчитывается следующим образом.

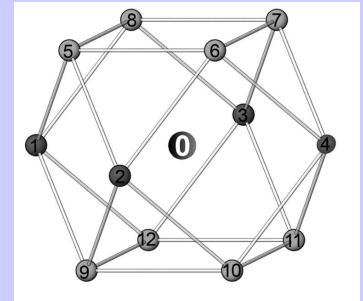
Число M уникальных вариантов размещения трех разнородных атомов по двенадцати позициям в соответствии с формулой

$$= \frac{12!}{3!(12-3)!} = 220$$

Современные подходы для расчета степени порядка

Подставив $M=220$ в формулу и, учитывая, что $n=3/8$ получим искомую вероятность $P_{(3,3/8)}=0.002954$

$$P(i, n) = n^{k-i} \cdot (1-n)^i \cdot M$$



Однако, это число отражает вероятность существования в статистически разупорядоченном кристалле трех разнородных связей во второй координационной сфере только для «А» точек наблюдения.

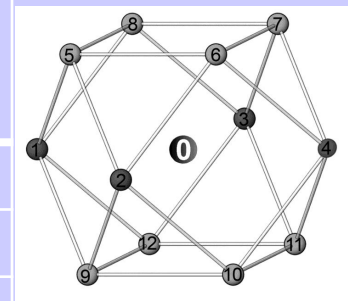
Для «В» точек наблюдения вероятность будет иной (0.105516) так как для заданного состава

$$n \neq 1-n$$

Итого по всему кристаллу сумма вероятностей $P_{(3,3/8)} + P_{(3,5/8)}$ будет равна 0.108469.

Современные подходы для расчета степени порядка

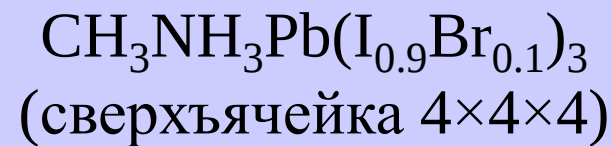
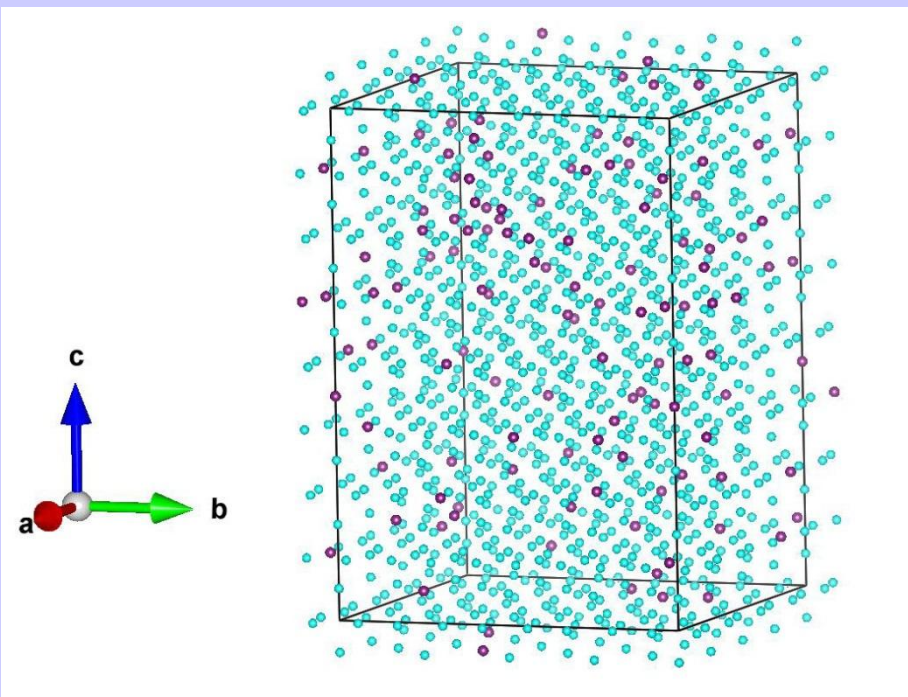
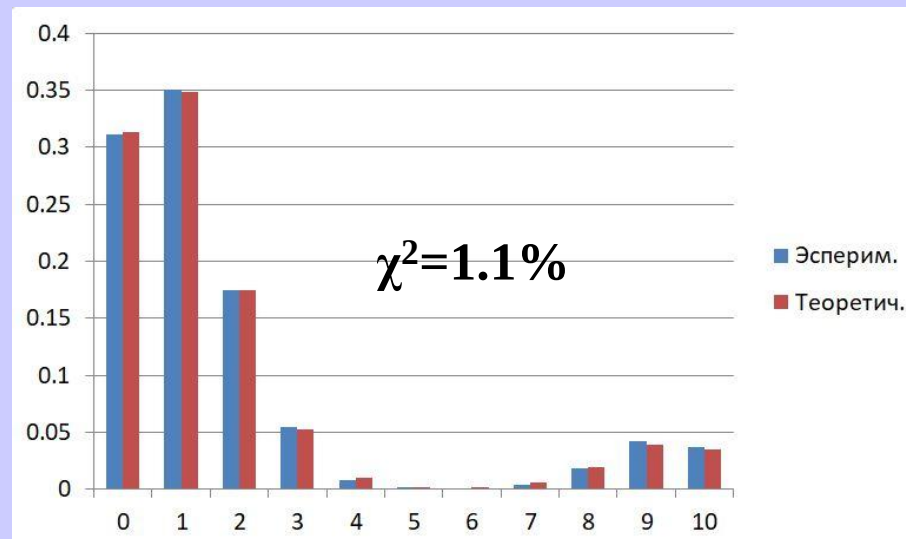
Вероятность разнородных связей для атомов	96 А в сверхъячейке	160 В в сверхъячейке	Всего в сверхъячейке 256 (А+В)
P(0)	0.000003	0.002220	0.002223
P(1)	0.000058	0.015987	0.016045
P(2)	0.000532	0.052758	0.053289
P(3)	0.002954	0.105516	0.108469
P(4)	0.011077	0.142446	0.153523
P(5)	0.029538	0.136748	0.166286
P(6)	0.057434	0.095724	0.153158
P(7)	0.082049	0.049229	0.131278
P(8)	0.085468	0.018461	0.103929
P(9)	0.063309	0.004923	0.068232
P(10)	0.031655	0.000886	0.032541
P(11)	0.009592	0.000097	0.009689
P(12)	0.001332	0.000005	0.001337
Сумма:	0.375	0.625	1.00



Сумма всех вероятностей равна 1, так как какой-то вариант реализован всегда для каждой позиции

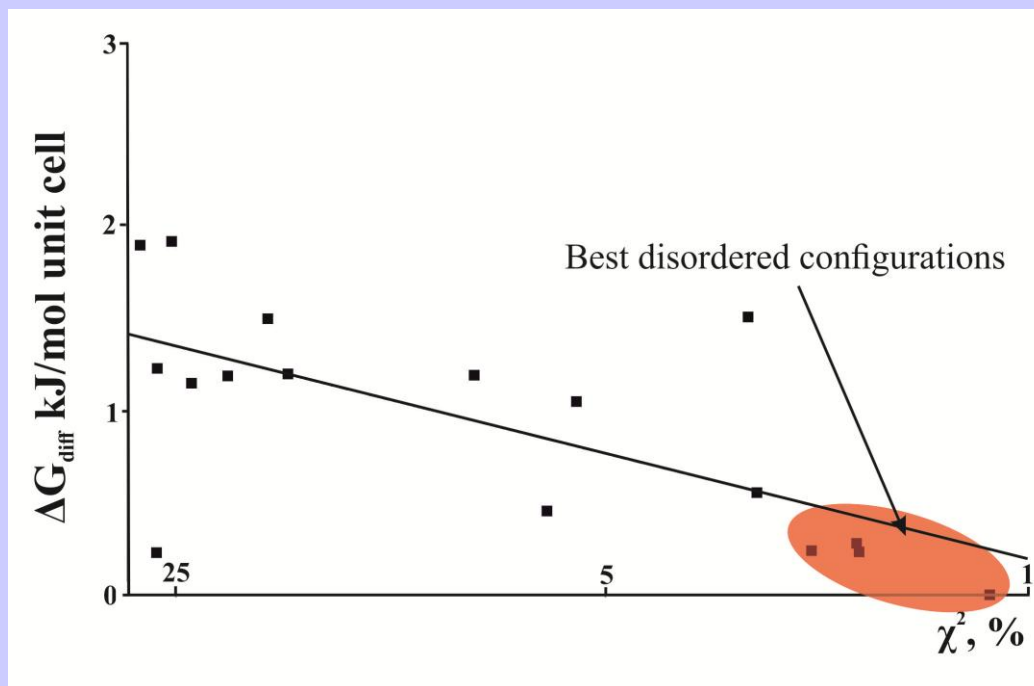
Исследование конфигурационного пространства

no.iter	Rf	Q	Current spent time (min.)
1	6.218	0.185	0.0036
6	5.708	0.181	0.0036
11	5.571	0.187	0.0039
26	4.228	0.184	0.0044
29	2.926	0.179	0.0044
540	2.833	0.182	0.0198
2458	2.308	0.182	0.0742



Исследование конфигурационного пространства

Предсказание термодинамических функций смешения, фазовой стабильности и отклонения от правила Вегарда в твердых растворах гибридных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$



Зависимость энергии Гиббса от степени разупорядочения χ^2 для твердого раствора $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{0.9}\text{I}_{0.1})_3$. Температура 300 К.

Исследование конфигурационного пространства

RETURN TO ISSUE | < PREV ARTICLE NEXT >

Transferable Approach of Semi-Empirical Modeling of Disordered Mixed-Halide Hybrid Perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$: Prediction of Thermodynamic Properties, Phase Stability, and Deviations from Vegard's Law

Ekaterina I. Marchenko, Sergey A. Fateev, Andrey A. Petrov, Eugene A. Goodilin, Nikolay N. Eremin, and Alexey B. Tarasov*

Cite this: *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 42, 26036–26040

Publication Date: September 27, 2019

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08995>

Copyright © 2019 American Chemical Society

[RIGHTS & PERMISSIONS](#) Subscribed

Article Views
523

LEARN ABOUT THESE METRICS

Altmetric
2

Citations
6

Share Add to Export

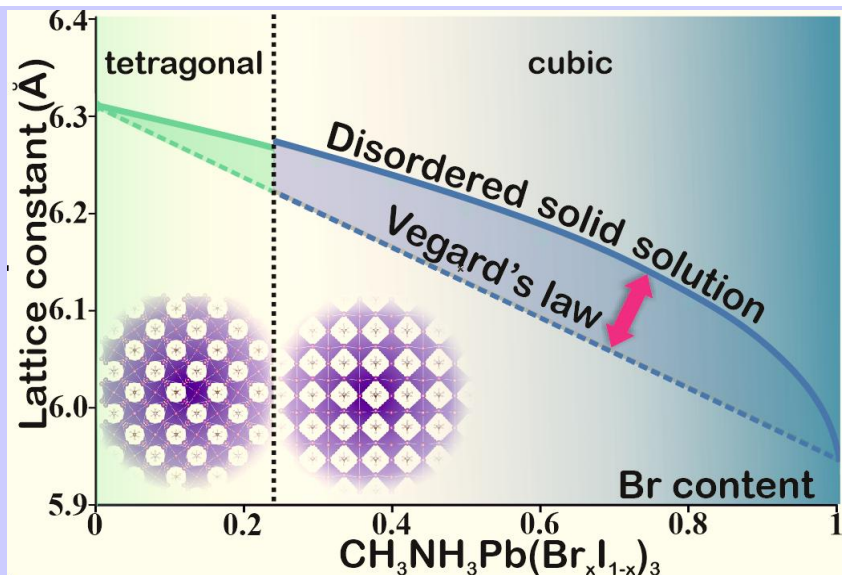
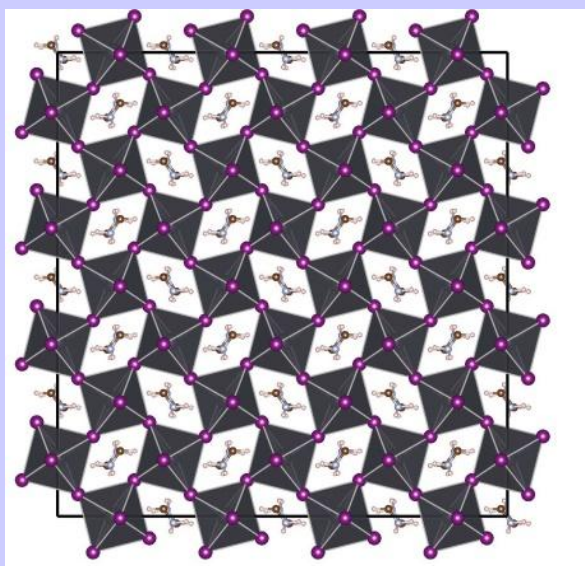


The Journal of Physical Chemistry C

PDF (3 MB)

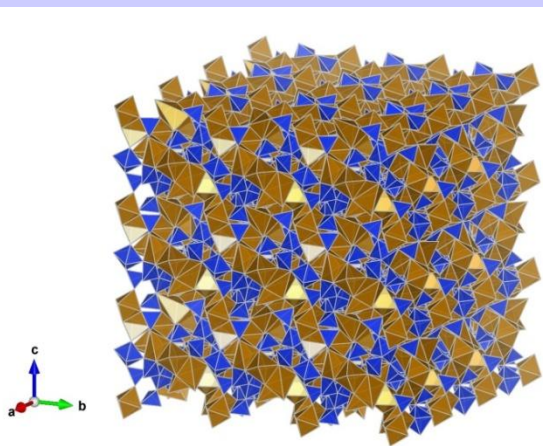
Supporting Info (1) »

SUBJECTS: Solutions, Phase transitions, Perovskites, Band structure, Cations



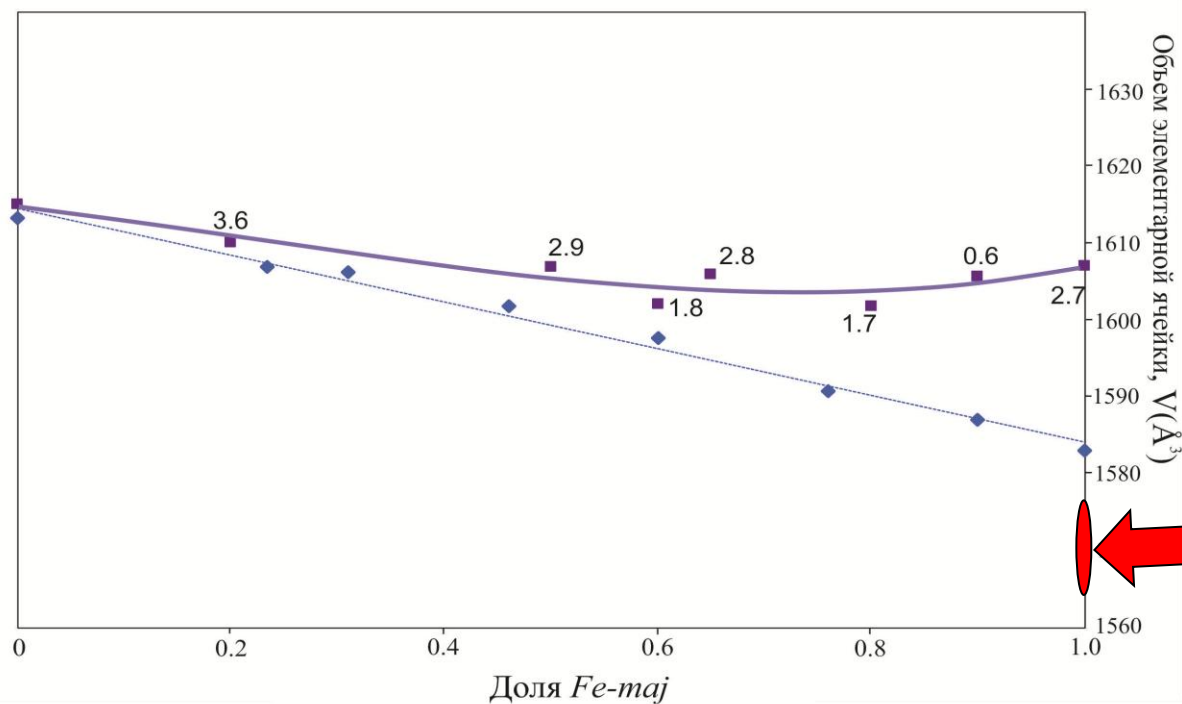
Transferable approach of semi-empirical modeling of disordered mixed halide hybrid perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$: prediction of thermodynamic properties, phase stability and deviations from Vegard's law

Система скиагит - Fe-мейджорит



Ячейка $3 \times 3 \times 3$ Fe-maj/ $\text{Fe}_{864}\text{Si}_{864}\text{O}_{2592}$
4320 атомов

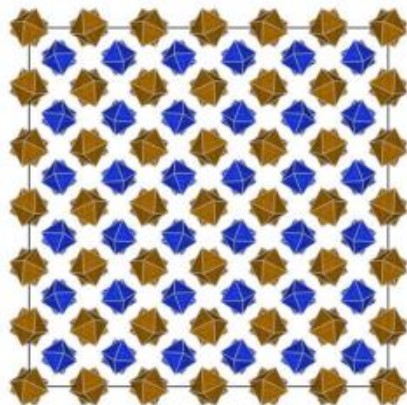
Эксперимент [Akaogi and Akimoto (1977) - Physics of the Earth and Planetary Interiors. 15. P 90–106] дает аномально малые значения объема Fe-мейджорита



Система скиагит - Fe-мейджорит

Были рассмотрены различные варианты Fe и Si упорядочения по октаэдрическим позициям в Fe-maj. Видно, что наиболее выгодной по энергии является структура с послойным упорядочением SiO_6 и FeO_6 . Отметим, что объемы элементарных ячеек упорядоченных конфигураций во всех рассматриваемых случаях меньше, чем разупорядоченной со значительным разбросом значений, что может объяснить данные эксперимента, в котором зафиксирован существенно меньший объем элементарной ячейки Fe-мэйджорита.

Механизм упорядочения	Е/э.яч., eV	V/э.яч., Å ³	Модуль упругости (по Хиллу), ГПа
Разупорядоченная ($\chi^2=2.7$)	-2243.97	1607.00	128.5
Упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 в шахматном порядке	-2244.87	1594.65	146.1
Послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6	-2273.68	1577.57	159.1
Послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 с сопряженной заменой $1\text{SiO}_6 \leftrightarrow 1\text{FeO}_6$ в каждом «слое»	-2243.64	1579.81	156.7
Послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 с сопряженной заменой $2\text{SiO}_6 \leftrightarrow 2\text{FeO}_6$ в каждом «слое»	-2243.70	1581.45	154.9
Послойное упорядочение в двух соседних слоях	-2244.30	1586.78	150.4



Computer modeling of the influence of cation ordering effects on structural characteristics of skiagite-Fe-majorite solid solution. Marchenko E.I., Ismailova L.S., Eremin N.N., Bobrov A.V. Experiment in GeoSciences, том 24, № 1, с. 85-86

7. Правило отрицательного отклонения модуля всестороннего сжатия

Negative deviations of the bulk modulus depending K on additivity for various solid solutions of the medium composition according to the data of atomistic calculations and empirical Eq. (4)

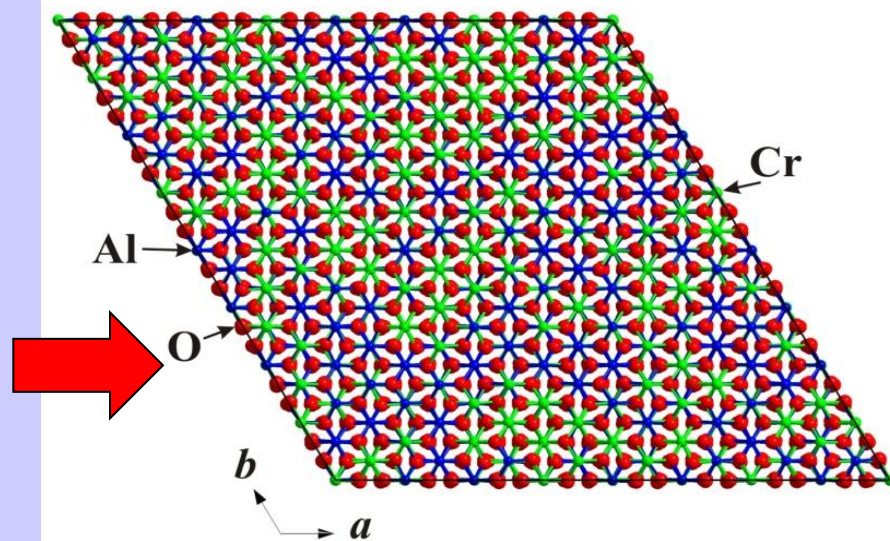
Solid solution	$\Delta R, \text{\AA}$	$\Delta K, \text{GPa}$	$\Delta K, \text{GPa}$ (Eq. (4))	Data
$\text{K}(\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5})$	0.15	—	−0.2	[4]
$(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{Cl}$	0.36	−1.3	−1.1	[6]
$(\text{Mg}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{O}$	0.28	−12.5	−8.2	[6]
$(\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}$	0.28	−11.5	−9.1	[6]
$(\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}$	0.11	−0.2	−0.6	[6]
$(\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}$	0.17	−3.0	−5.1	[6]
$(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{O}$	0.18	−3.1	−3.0	[6]
$(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{O}$	0.17	−1.5	−0.6	[6]
$(\text{Al}_{1.0}\text{Cr}_{1.0})\text{O}_3$	0.09	−6.8	−6.2	[10]
$(\text{Fe}_{1.0}\text{Al}_{1.0})\text{O}_3$	0.10	−11.9	−10.2	[10]
$(\text{Fe}_{1.0}\text{Cr}_{1.0})\text{O}_3$	0.01	−0.3	−0.5	[10]
$(\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{0.67}\text{Al}_{0.67})\text{O}_3$	0.01–0.10	−6.5	—	[6]
$\text{Be}(\text{Al}_{1.0}\text{Cr}_{1.0})\text{O}_4$	0.09	−3.3	−3.3	[11]
$\text{Mg}(\text{Al}_{1.0}\text{Cr}_{1.0})\text{O}_4$	0.09	−0.7	−0.5	[12]
$\text{Ca}_3(\text{Al}_{1.0}\text{Cr}_{1.0})[\text{SiO}_4]_3$	0.09	−1.3	0.0	[13]
$(\text{Ca}_5\text{Sr}_5)[\text{PO}_4]_6\text{F}_2$	0.18	−2.1	−1.2	[14]
$(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CO}_3$	0.18	−1.3	−0.5	[15]
$(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{CO}_3$	0.17	−1.3	−1.1	[15]

ISSN 1028-3358, Doklady Physics, 2013, Vol. 58, No. 10, pp. 442–446. © Pleiades Publishing, Ltd., 2013.
Original Russian Text © V.S. Urusov, N.N. Eremin, 2013, published in Doklady Akademii Nauk, 2013, Vol. 452, No. 6, pp. 626–630.

PHYSICS

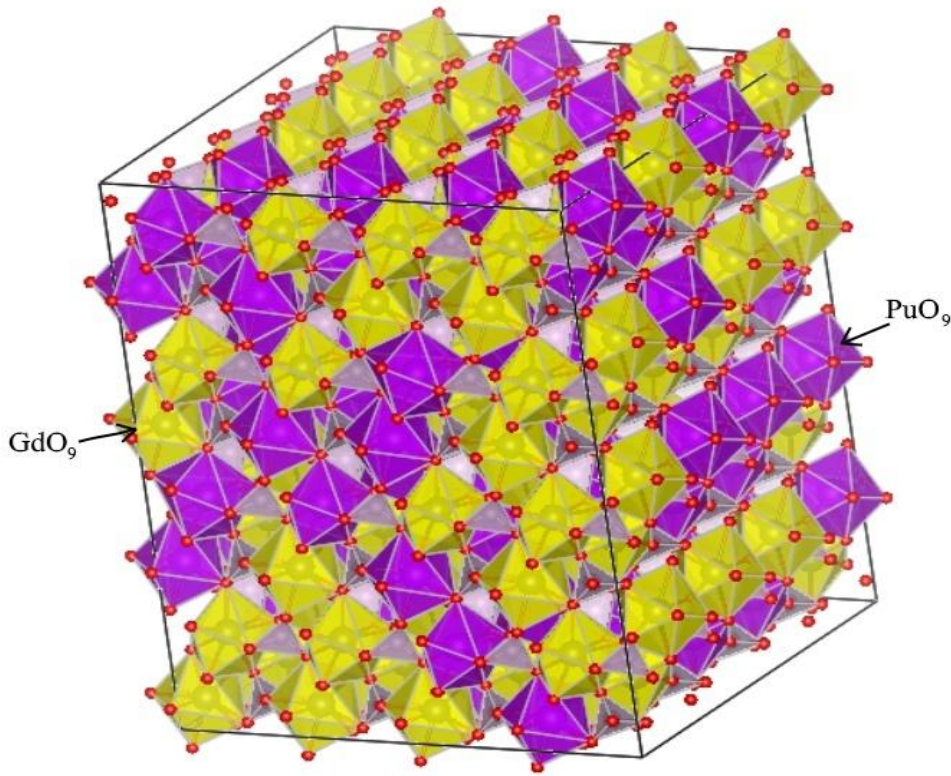
The Rule of Negative Deviation from the Additivity of Bulk Modules for Solid Solutions

Academician V. S. Urusov and N. N. Eremin



$8a \times 8b \times 2c$ структурного типа корунда, использованная для расчетов (1536 катионных позиций)

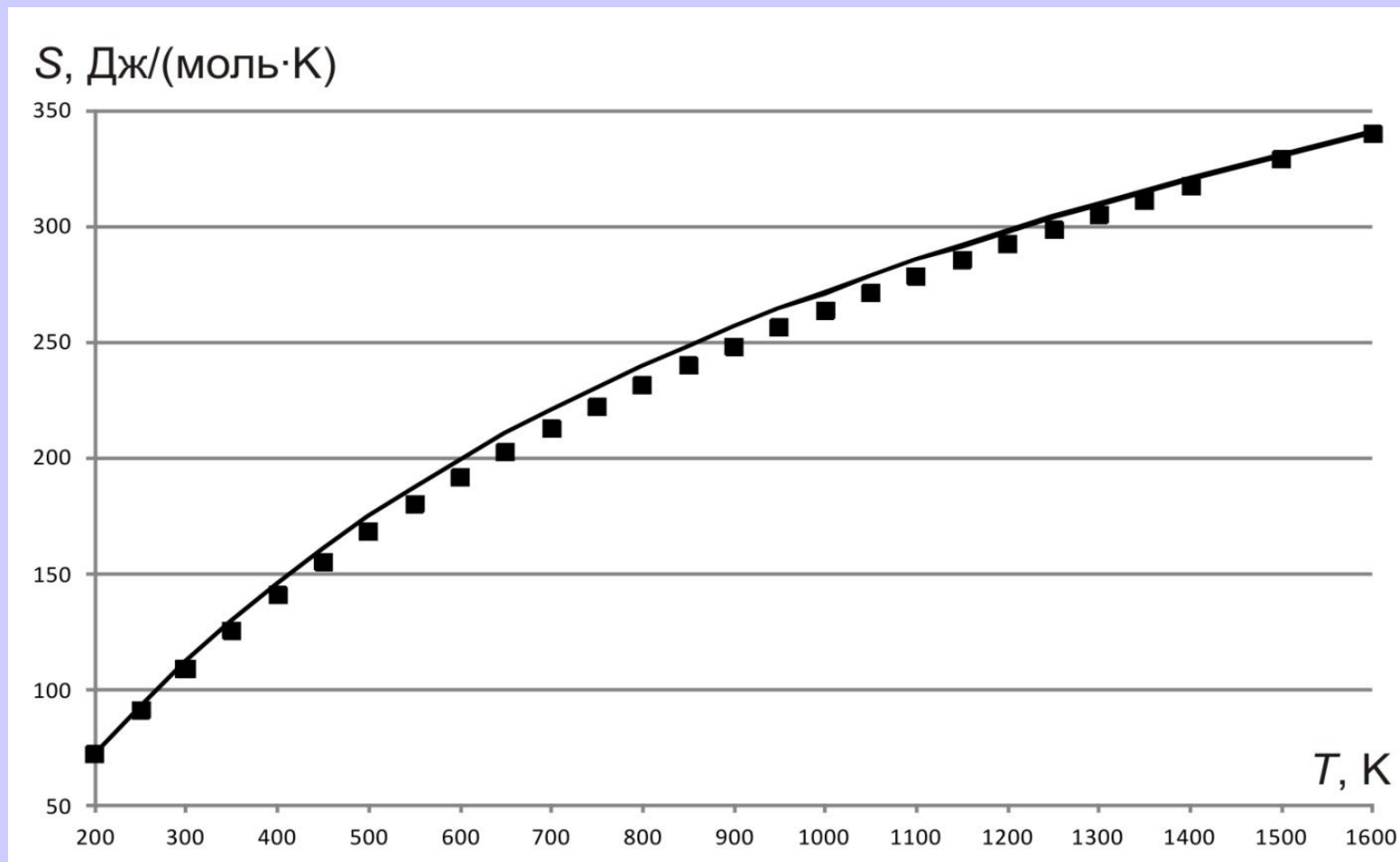
Создание термодинамической базы данных для твердых растворов различных редкоземельных фосфатов, допированных радиоактивными актиноидами



Сверхячейка структурного типа
монацита состава
 $\text{Gd}_{128}\text{Pu}_{128}\text{P}_{128}\text{O}_{512}$
использованная для оценки
свойств смешения твердого
раствора с разупорядоченным
распределением катионов по
позициям

Цель модельных экспериментов - установление взаимосвязи между переменным составом фосфатных (LnPO_4) матриц и их радиационной устойчивостью

8. Создание термодинамической базы данных для твердых растворов различных редкоземельных фосфатов, допированными радиоактивными актиноидами



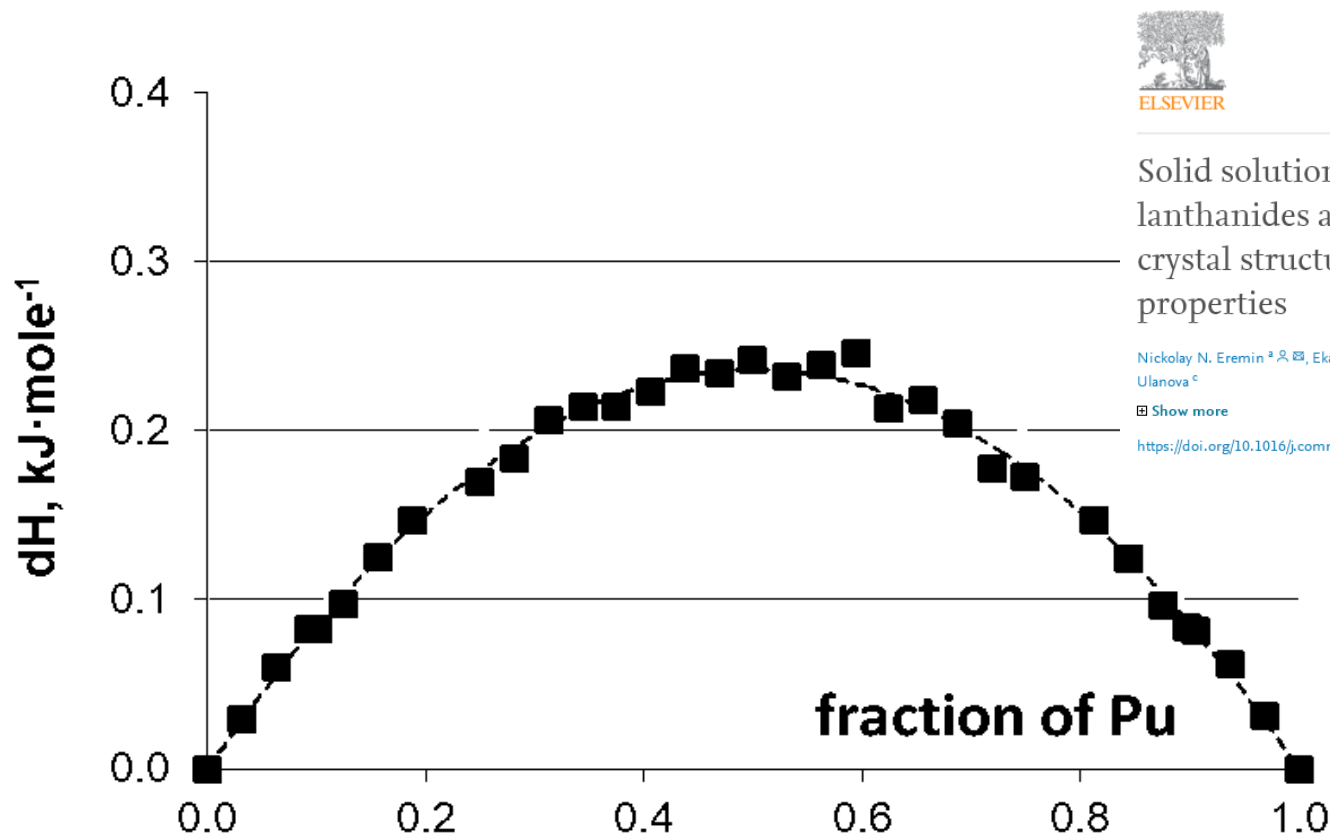
Температурная зависимость энтропии LaPO_4 (200 - 1600 K)

Квадраты - эксперимент [Gavrichev K.S. et al. Thermochimica Acta, 2008, V.474, p. 47]

Сплошная линия – атомистический расчет

8. Создание термодинамической базы данных для твердых растворов различных редкоземельных фосфатов, допированных радиоактивными актиноидами

Результаты моделирования находятся в хорошем согласии с доступной крайне ограниченной экспериментальной информацией



Computational Materials Science
Volume 157, 1 February 2019, Pages 43-50

Solid solutions of monazites and xenotimes of lanthanides and plutonium: Atomistic model of crystal structures, point defects and mixing properties

Nickolay N. Eremin ^{a, *}, Ekaterina I. Marchenko ^a, Vladimir G. Petrov ^b, Artem A. Mitrofanov ^b, Amina S. Ulanova ^c

[Show more](#)

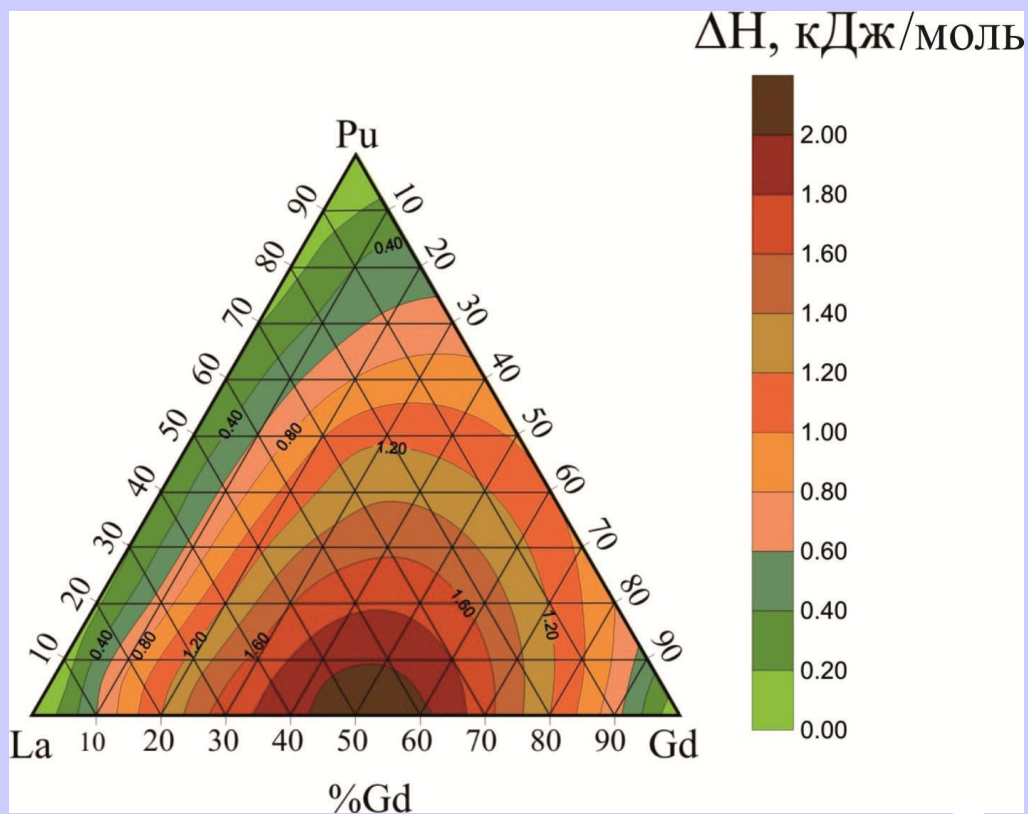
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.10.025>

[Get rights and content](#)

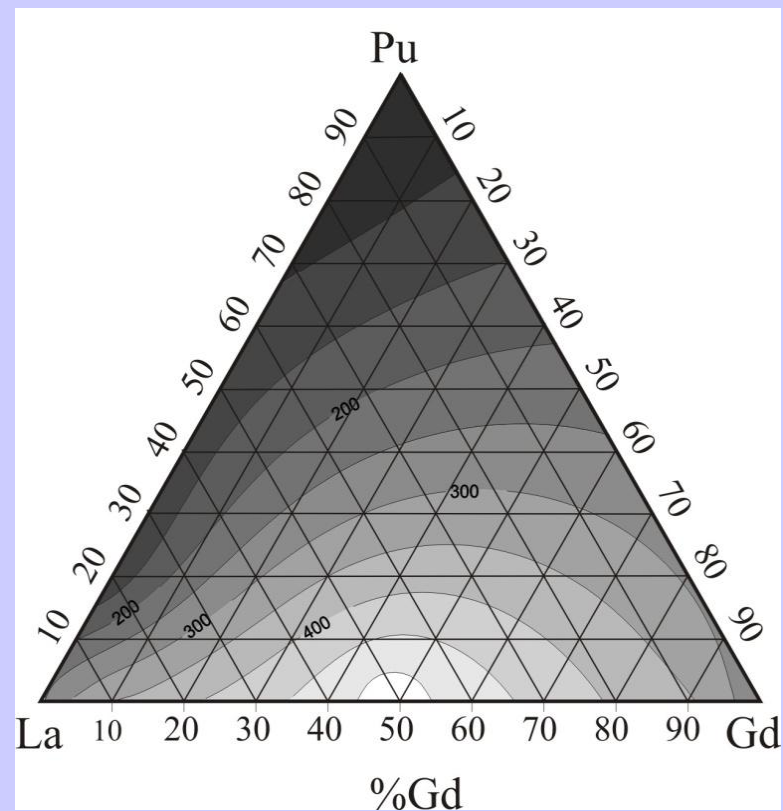
$\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4$ твердый раствор: зависимость энтальпии смешения от состава

Создание термодинамической базы данных для твердых растворов различных редкоземельных фосфатов, допированных радиоактивными актиноидами

Энтальпия смешения в тройной системе
 $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4\text{-GdPO}_4$



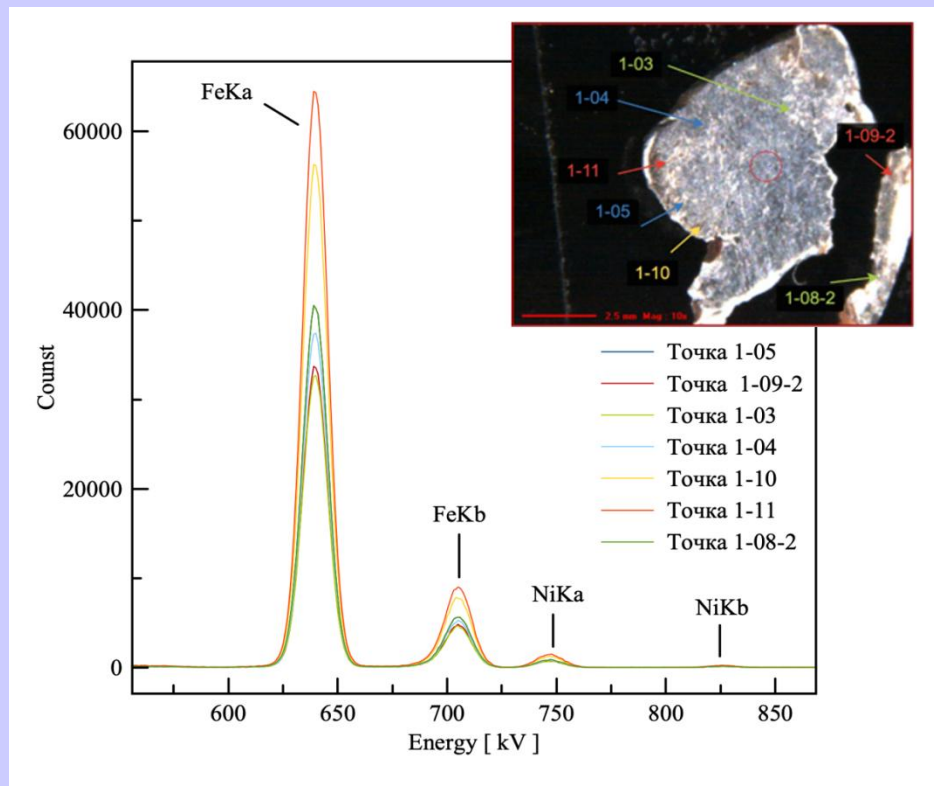
$\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4\text{-GdPO}_4$
линия сольвуса



Интерпретация экспериментальной информации в случае многокомпонентных трудно разрешимых спектров



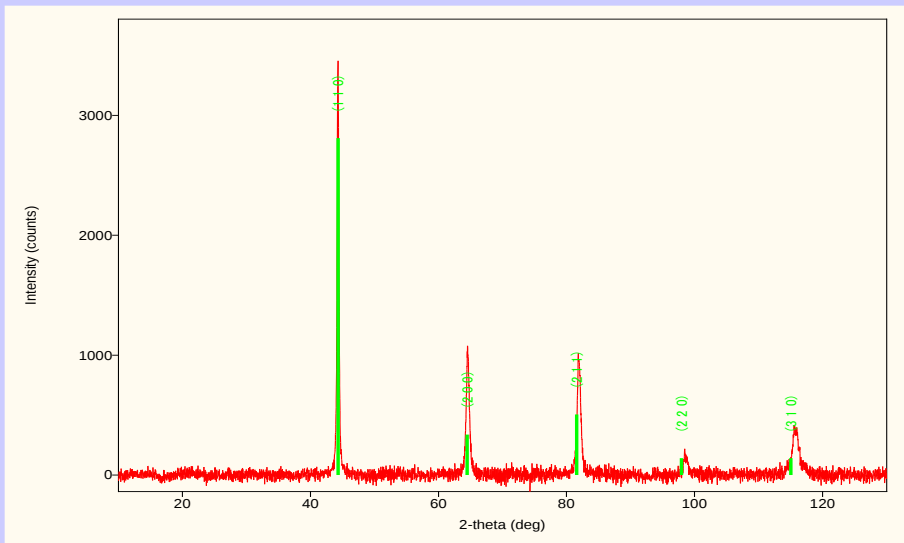
**Метеорит - однородный
Fe-Ni сплав – камасит**



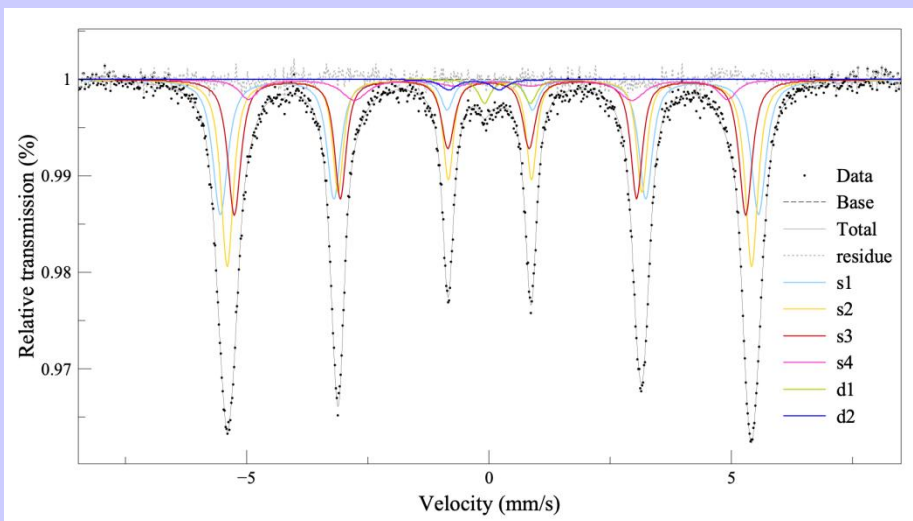
Рентгенофлуоресцентный проводился в Институте Кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН на рентгенофлуоресцентном спектрометре ORBIS MICRO-XRF компании EDAX (США).

По результатам анализа были зафиксированы пики, принадлежащие атомам Fe (94,96 - 94,67 атом. %) и Ni (5,04-5,33 атом. %)

Интерпретация экспериментальной информации в случае многокомпонентных трудно разрешимых спектров

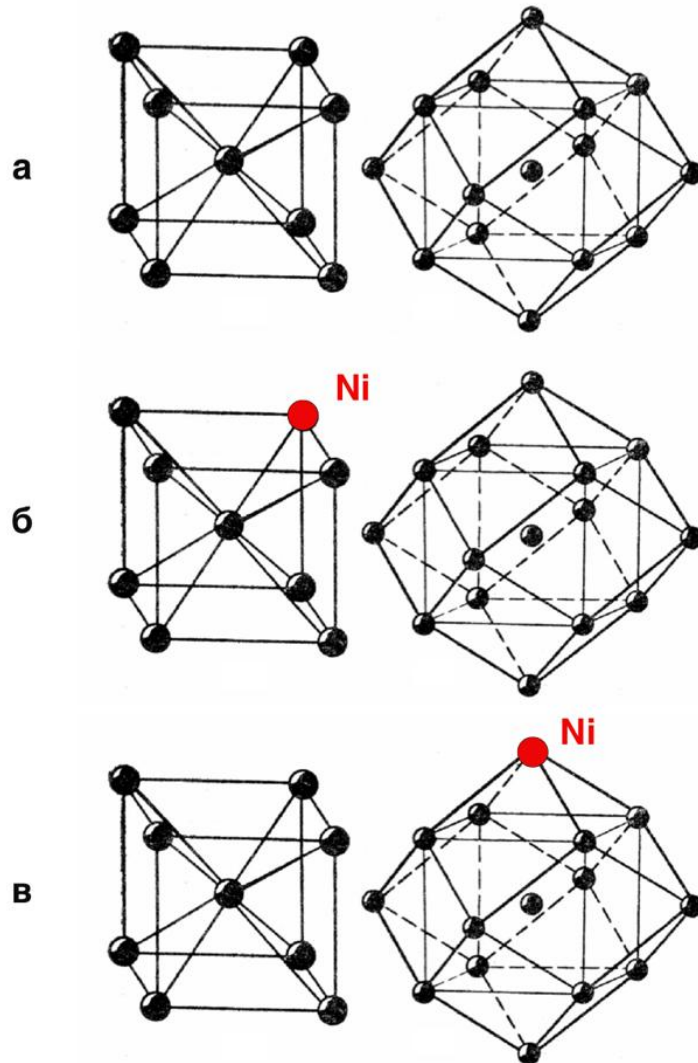


Рентгеновская дифракционная картина (Rigaku Miniflex 600) образца метеорита показала характерные пики, типичные для α -Fe. Параметр a элементарной ячейки, рассчитанный на основе рентгеновского анализа, равен 2.887 Å. Полученные результаты показали, что образец представляет собой однородный Fe-Ni сплав – камасит



Мессбауэровский спектр образца железного метеорита при комнатной температуре из нескольких парциальных подспектров, характерных для сплава Fe-Ni ниже его температуры Кюри. экспериментальная огибающая была описана четырьмя секстетам и двумя дублетами с выделением 3 главных подспектров с площадями 32, 29 и 28%.

Интерпретация экспериментальной информации в случае многокомпонентных трудно разрешимых спектров



Четыре секстета свидетельствуют о некотором эффекте упорядочения, который приводит к тому, что одна позиция атома железа расщепляется на 4 кристаллlogрафически неэквивалентные. Это может быть объяснено 4-мя различными вариантами ближайшего окружения атомов железа. Отметим, что четвертый вариант уже в 4-5 раз менее вероятен, чем s1-s3 (по $S^*_{отн.}$).

В приближении статистического распределения примеси в позиции атома матрицы вероятности существования определенных конфигураций равны следующим значениям:

Кристаллохимия реальных кристаллов



Терминология

- Геохимия твердого тела имеет в качестве главного объекта исследования именно **структурно-несовершенные (дефектные)** кристаллы и содержащие их минеральные системы.
- В этом смысле геохимия твердого тела является ближайшим аналогом химии твердого тела - науки об образовании и поведении несовершенных (**реальных**) кристаллов и твердых аморфных тел в лабораторных и технологических условиях.
- Идеальный и реальный кристаллы - важнейшие понятия геохимии твердого тела

Терминология

- **Идеальный кристалл** характеризуется регулярным строго периодическим расположением атомов или ионов в кристаллической структуре. Любое отклонение от идеальности можно рассматривать как дефект кристалла.
- **Идеальный кристалл** в строгом смысле - это структурно-совершенный кристалл, термодинамические свойства которого могут быть выведены из свойств составляющих его частиц. Это понятие представляет собой полезную абстракцию, так как состояние идеального кристалла правомерно принять за начало отсчета свойств вещества при термодинамическом анализе кристаллов с дефектами.

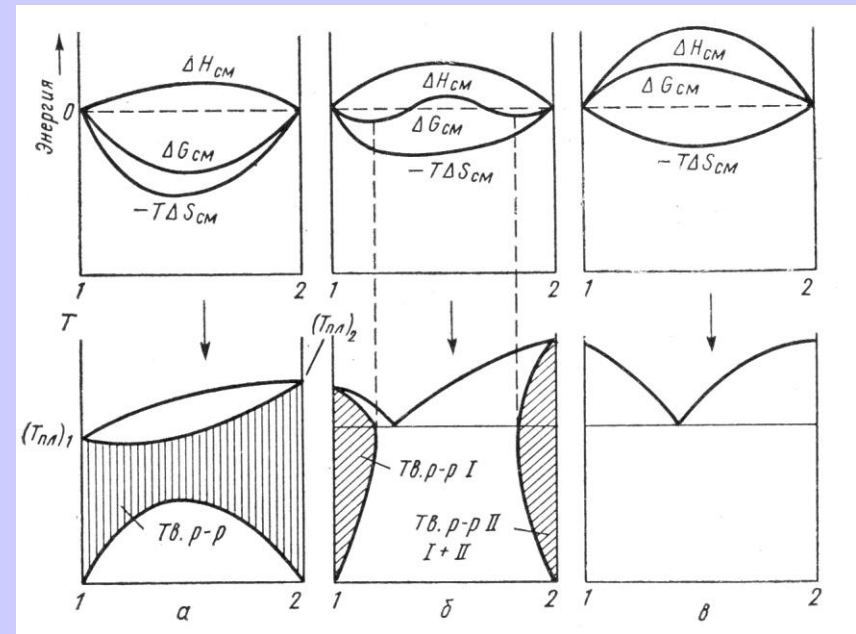
Терминология

- В свою очередь, понятие **о реальном (структурно-несовершенном) кристалле** является принципиальным для геохимии твердого тела, поскольку идеальных кристаллов в природе не существует.
- Совокупность дефектов и несовершенств, свойственная данному кристаллическому индивиду, определяет его реальную структуру. Это статические искажения структуры из-за их сравнительно малой подвижности и большого времени жизни (в отличие, например, от тепловых колебаний, нарушающих идеальную периодичность мгновенных положений атомов)

Термодинамические состояния реальных минеральных систем

- Исследования различных минеральных ассоциаций указывают на существование **ограничений на применение равновесной термодинамики** к анализу природных систем

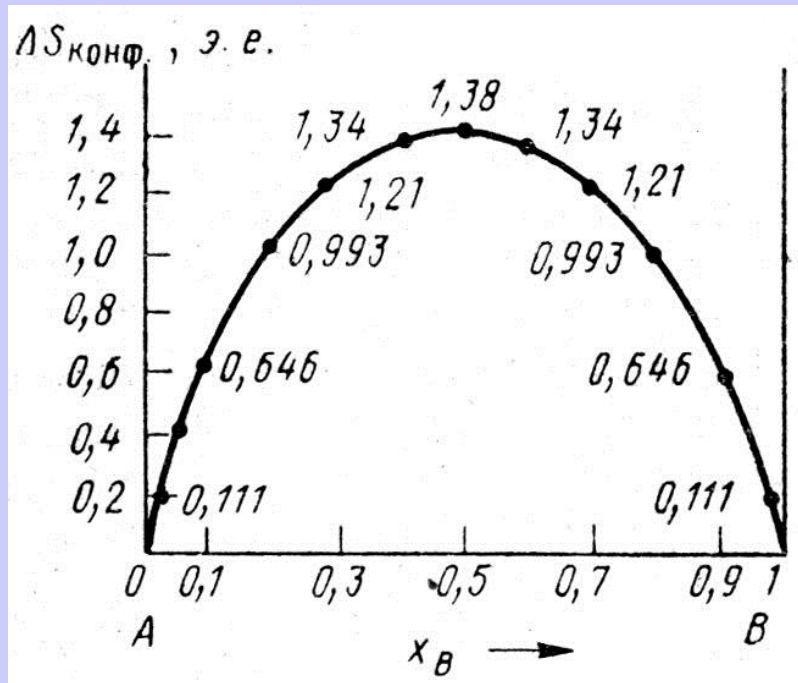
• Понятие истинного (или полного) термодинамического равновесия является для природных систем, по-видимому, такой же абстракцией, как и понятие идеального кристалла



- Понятие истинного (или полного) термодинамического равновесия является для природных систем, по-видимому, такой же абстракцией, как и понятие идеального кристалла
→ **Вынужденное равновесие** (см зональность)



Эффект улавливания микропримеси



Напомним что энтропия смешения двухкомпонентного идеального (или регулярного) раствора имеет положительные значения во всем ряду составов и достигает максимума при равенстве концентраций компонентов.

- При $x_1 \rightarrow 0$ и $x_2 \rightarrow 0$ ход кривой становится очень крутым и ее производная в этих областях максимальна. Это означает, что энтропия чистого вещества сильно возрастает при попадании в него следов примеси.
- Отсюда понятна принципиальная трудность получения сверхчистых веществ. По образному выражению Б. Ф. Ормонта, «природа боится чистоты».

1) Реальный кристалл **всегда** представляет собой изоморфную смесь разнообразных химических элементов в кристаллографически - эквивалентных атомных позициях.

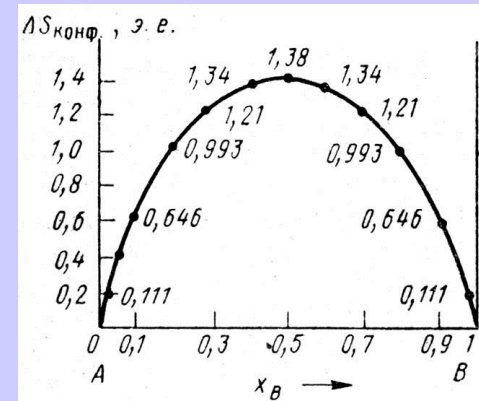
**Эффект
улавливания
микропримеси**

Природа боится
чистоты



Ормонт
Борис Филиппович

В пылинке или капле,
как в микрокосмосе,
отражается общий
состав космоса

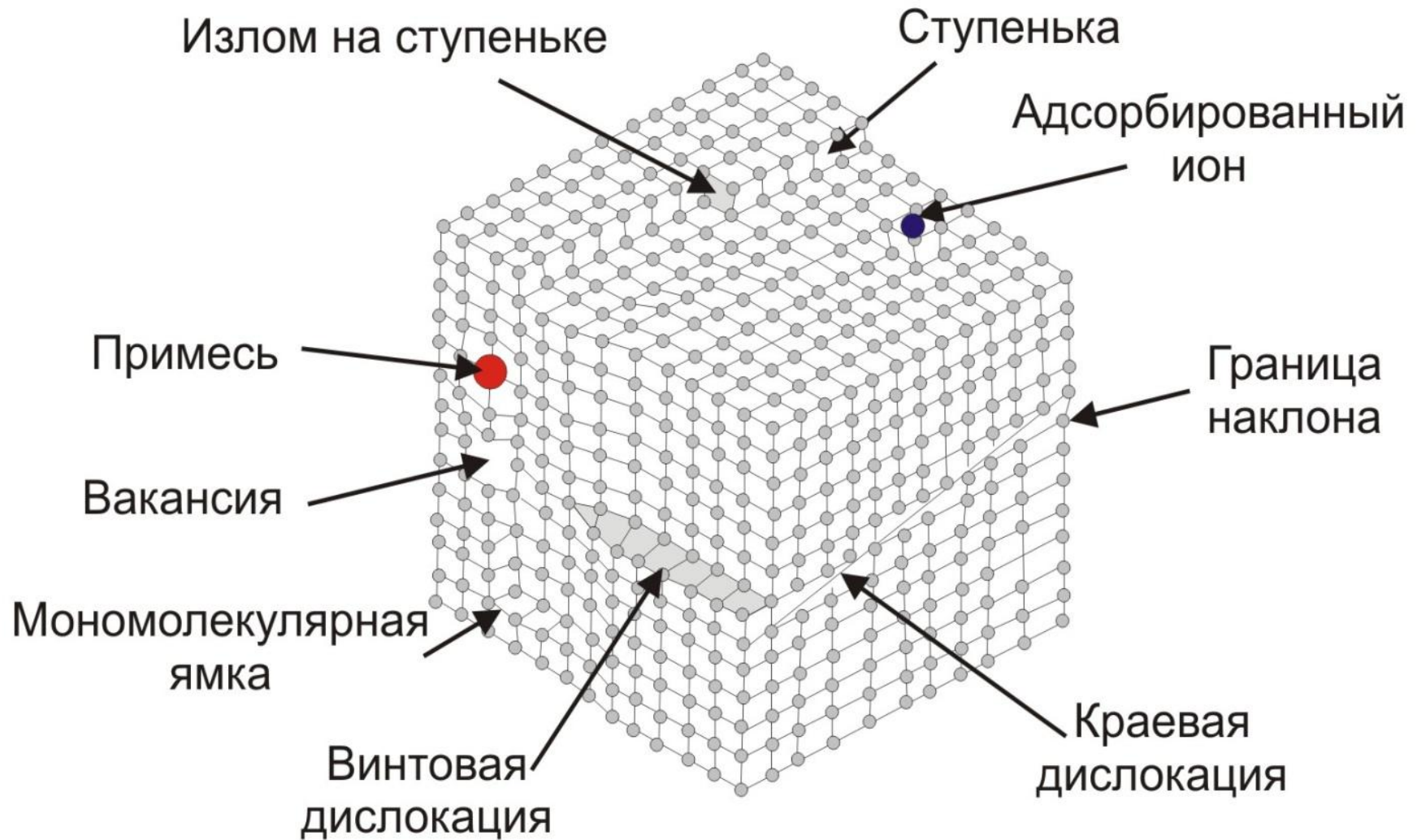


Вернадский В.И.

Эффект улавливания микропримеси точечными дефектами кристалла и его геохимическое значение

- Напомним, что впервые еще В. И. Вернадский в статье «Парагенезис химических элементов в земной коре» (1910) выдвинул представление о «всюдности» распространения химических элементов, о «микрокосмическом» характере рассеяния: «В пылинке или капле, как в микрокосмосе, отражается общий состав космоса».
- Помимо энтропийного фактора в случае микроскопических концентраций примеси важную роль также играет и несовершенство реального кристалла: «собственные дефекты» кристалла тоже способствуют захвату микропримеси.

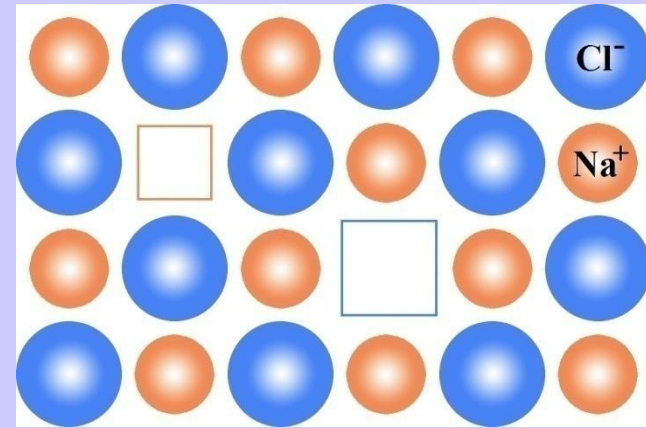
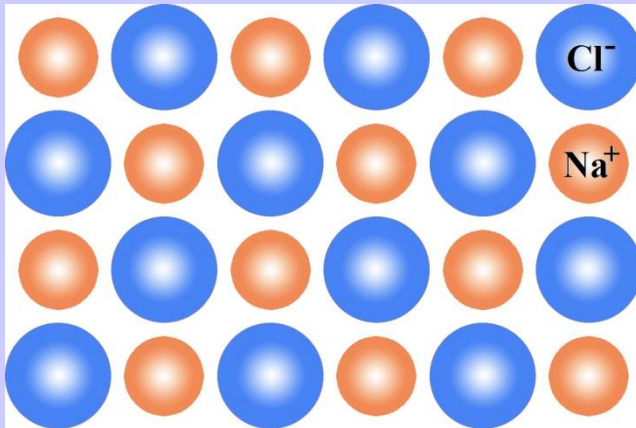
Структурные несовершенства реальных кристаллов



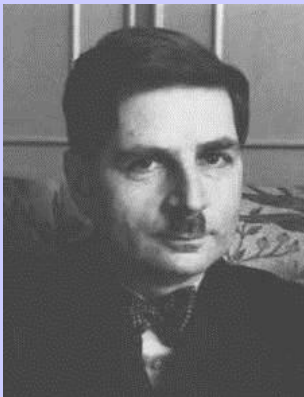
Структурные несовершенства реальных кристаллов

- Дефекты удобнее всего классифицировать по числу измерений, в которых они имеют макроскопические размеры .
- Точечным (нульмерным) дефектом называется искажение структуры, малое во всех трех измерениях, локализованное в области кристалла величиной от одного до нескольких атомных объемов.
- Точечные дефекты подразделяются на собственные и примесные.
- К собственным относятся вакансии (дефекты Шоттки) и междоузельные атомы, френкелевские пары (вакансия+междоузельный атом), антиструктурные дефекты (атомы, "перепутавшие" подрешетки), а также небольшие комплексы упомянутых дефектов (дивакансия)

Дефекты Шоттки



Дефект Шоттки – совокупность электронейтральных вакансий



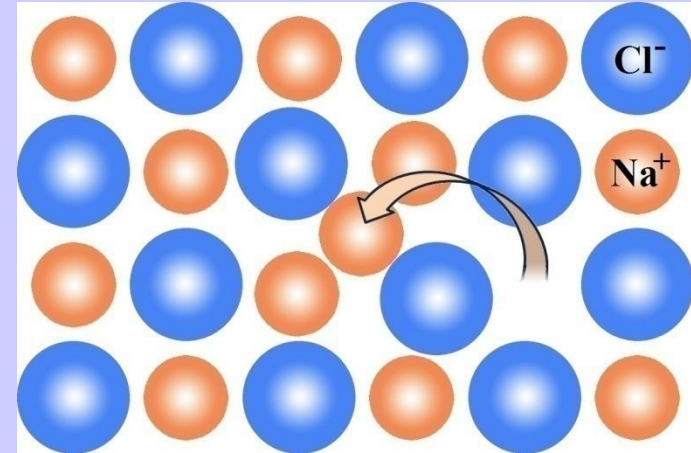
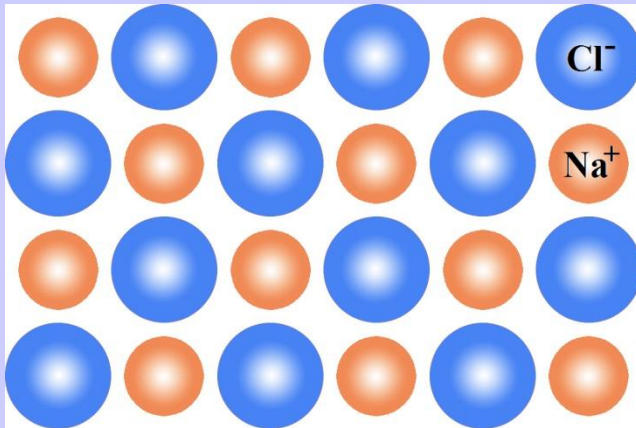
Дефект Шоттки – совокупность
электронейтральных вакансий

В 1935 разработал новые представления о
механизме образования вакансий атомов в
кристаллах.

Вальтер Шоттки
Немецкий физик
1886-1976

Энергия дефекта Шоттки – есть сумма энергий
всех вакансий + энергия удаляемой формулы

Дефекты Френкеля



Дефект Френкеля – совокупность вакансии и интерстиции одного иона



Яков Ильич
Френкель
1894-1952

В 1926 году вышла работа Я. И. Френкеля, в которой им была развита теория движения атомов и ионов в кристаллах и введено представление о новом типе дефектов кристаллической решётки, за которыми в литературе закрепилось наименование «дефектов по Френкелю»

Энергия пары Френкеля – есть сумма энергий вакансии и интерстиции, нормированная на 1 дефект

Структурные несовершенства реальных кристаллов

- **Примесные дефекты** - это атомы (ионы) примесного элемента в позиции замещения или внедрения по отношению к атомам основного элемента.
- Собственные дефекты могут образовывать комплексы с примесными, например, вакансии + примесь. Более сложные группы точечных дефектов, объединенных в большие кластеры, меняют свое качество, переходя (по мере увеличения их размера) в разряд плоских или объемных дефектов (поры, включения).
- Точечные дефекты (особенно примесные) - единственный тип несовершенств реального кристалла, широко учитываемый в геохимии твердого тела, причем (и это важно) - на достаточно строгих основаниях

Задача – расчет точечных дефектов

Дано: -102 эв структурная энергия элементарной ячейки рутила
 -100 эв структурная энергия элементарной ячейки касситерита

рутил			касситерит		
вакансия Ti	эв	44	вакансия Sn	эв	42
вакансия O	эв	8	вакансия O	эв	7
Ti междоузлья	эв	-34	Sn междоузлья	эв	-34
O междоузлья	эв	-2	O междоузлья	эв	-1

Определить, какой из механизмов дефектообразования (Ш, КФ, АФ) будет самым выгодным

- 1) Для рутила
- 2) Для касситерита

Структурные несовершенства реальных кристаллов

- **Линейные (одномерные) дефекты** (дислокации, цепочки вакансий, межузельных атомов и т.д.) - это нарушения структуры, малые в двух измерениях, но сравнительно протяженные в третьем.
- Главную роль среди дефектов этого вида играют дислокации, основными типами которых являются краевая и винтовая дислокации
- **Краевая дислокация** представляет собой край недостроенной атомной плоскости, обрывающейся внутри кристалла
- Краевую дислокацию можно представить как результат внедрения в решетку кристалла лишней атомной полуплоскости; край такой полуплоскости соответствует линии дислокации. Эта линия не обязательно должна быть прямой, направление ее в пространстве характеризуется единичным вектором g .
- Сдвиг кристаллической решетки - следствие внедрения лишней полуплоскости - описывается вектором сдвига, **вектором Бюргерса**, являющимся важнейшей ее характеристикой.

Структурные несовершенства реальных кристаллов

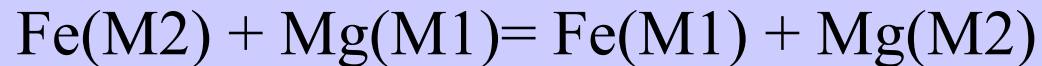
- **Плоские (двумерные) дефекты** - это границы кристаллических зерен и двойников, субграницы зерен и блоков мозаичных кристаллов, межфазовые границы, дефекты упаковки, а также сама поверхность кристалла.
- **Поверхность** представляет собой двумерный структурный дефект, что объясняется свойствами атомов в поверхностном слое, существенно отличными от свойств атомов, расположенных в объеме кристалла.
- **Объемные (трехмерные)** нарушения структуры - четвертый тип дефектов кристаллической решетки - включает в себя макроскопические ассоциации точечных дефектов (поры, кристаллические и жидкие включения, ламелли распада в двухфазных кристаллах и т.д.).

Реальные кристаллы как геоспидометры

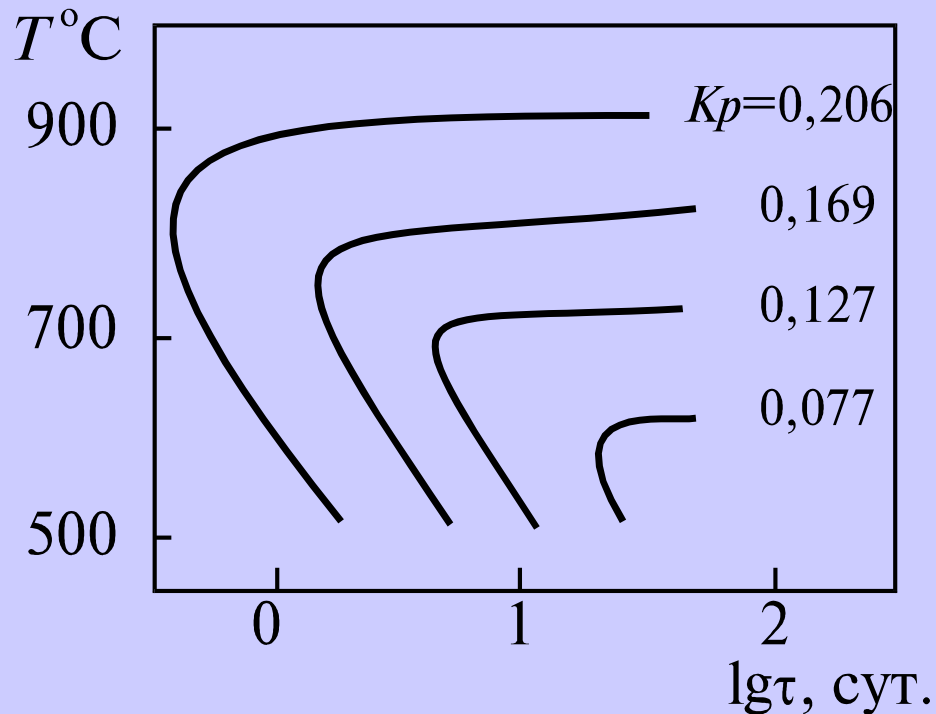


Определение скоростей геологических процессов (геоспидо - или тахометрия) требует знания кинетических характеристик таких превращений кристаллического вещества, как порядок - беспорядок, полиморфные переходы, распад твердых растворов и т.п.

Пироксены.



Ее итогом является TTT - диаграмма (диаграмма время - температура - превращение, time - temperature- transition) для ортопироксена промежуточного состава, показанного на рис.



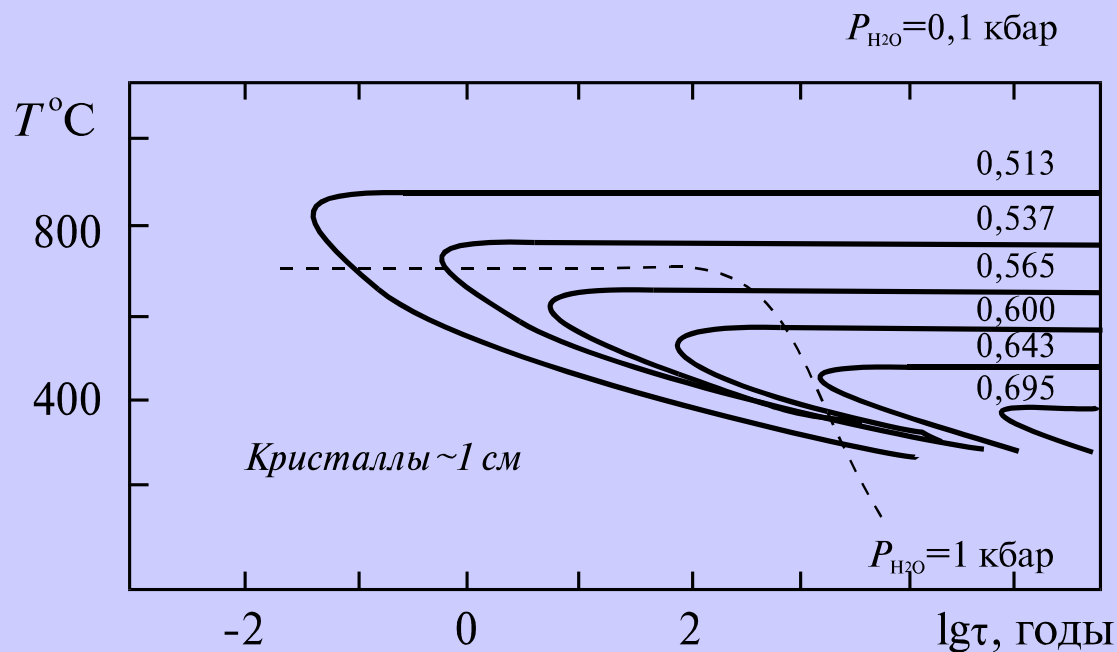
TTT диаграмма
внутрикристаллического
упорядочения Mg и Fe в
структуре ортопироксена
состава Fs50

Отдельные кривые на этой диаграмме представляют положение одинаковых степеней превращения

в координатах время - температура

$$K_D = \frac{\text{Fe}(\text{M1}) \text{Mg}(\text{M2})}{\text{Fe}(\text{M2}) \text{Mg}(\text{M1})}$$

Для геологической спидометрии может представлять интерес и изучение масштаба микроструктур распада твердого раствора в полевых шпатах, поскольку укрупнение ширины ламелей является функцией температуры

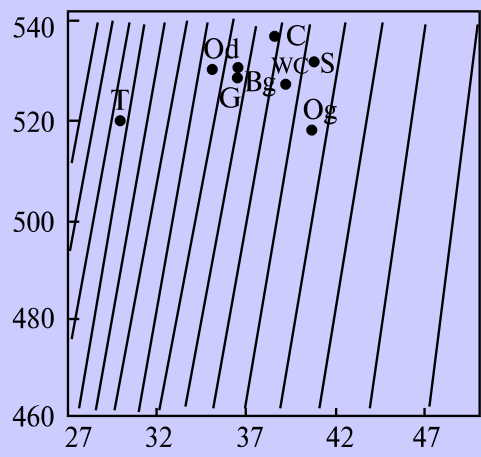
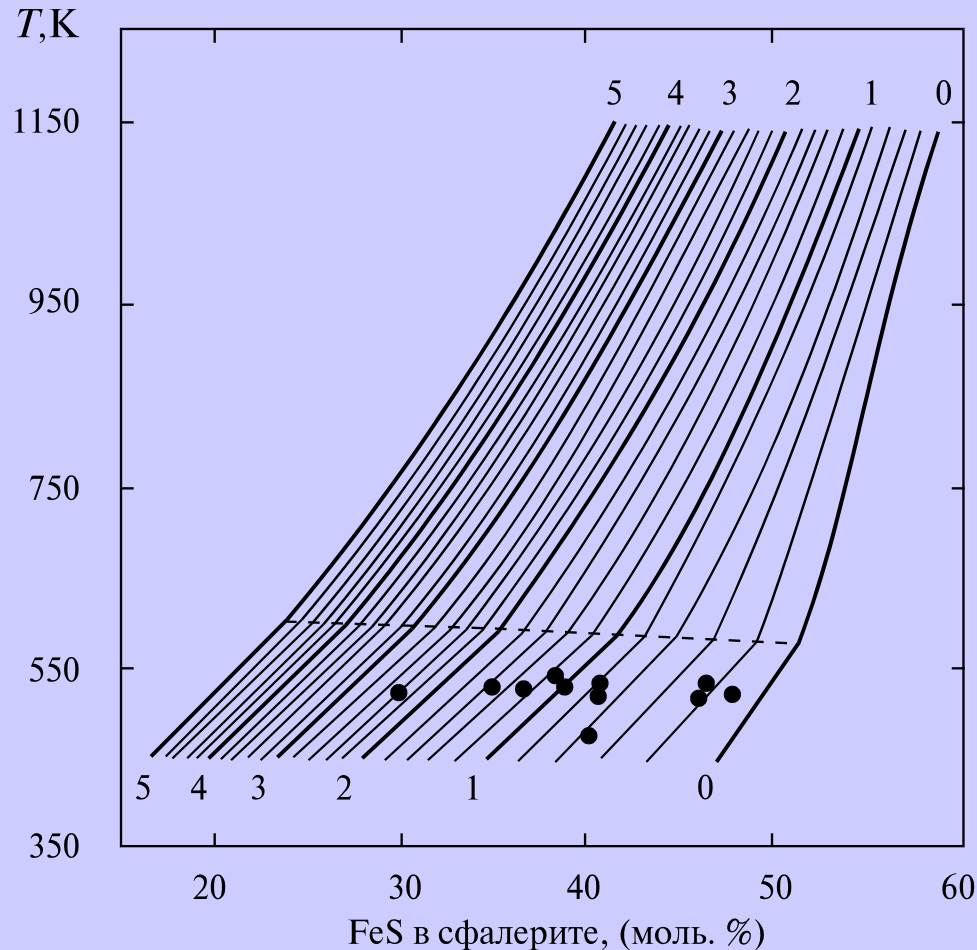


TTT диаграмма упорядочения санидинов состава $x_{\text{Or}} = 0,7$

Реальные кристаллы как геобарометры



В качестве одного из наиболее интенсивно изученных минералогических барометров удобно рассмотреть сфалерит ZnS в равновесии с пирротинном Fe_{1-x}S и пиритом FeS_2 (геобарометр) и с троилитом FeS и металлическим Fe (космобарометр). Эти системы исследованы и применены для барометрии во множестве работ

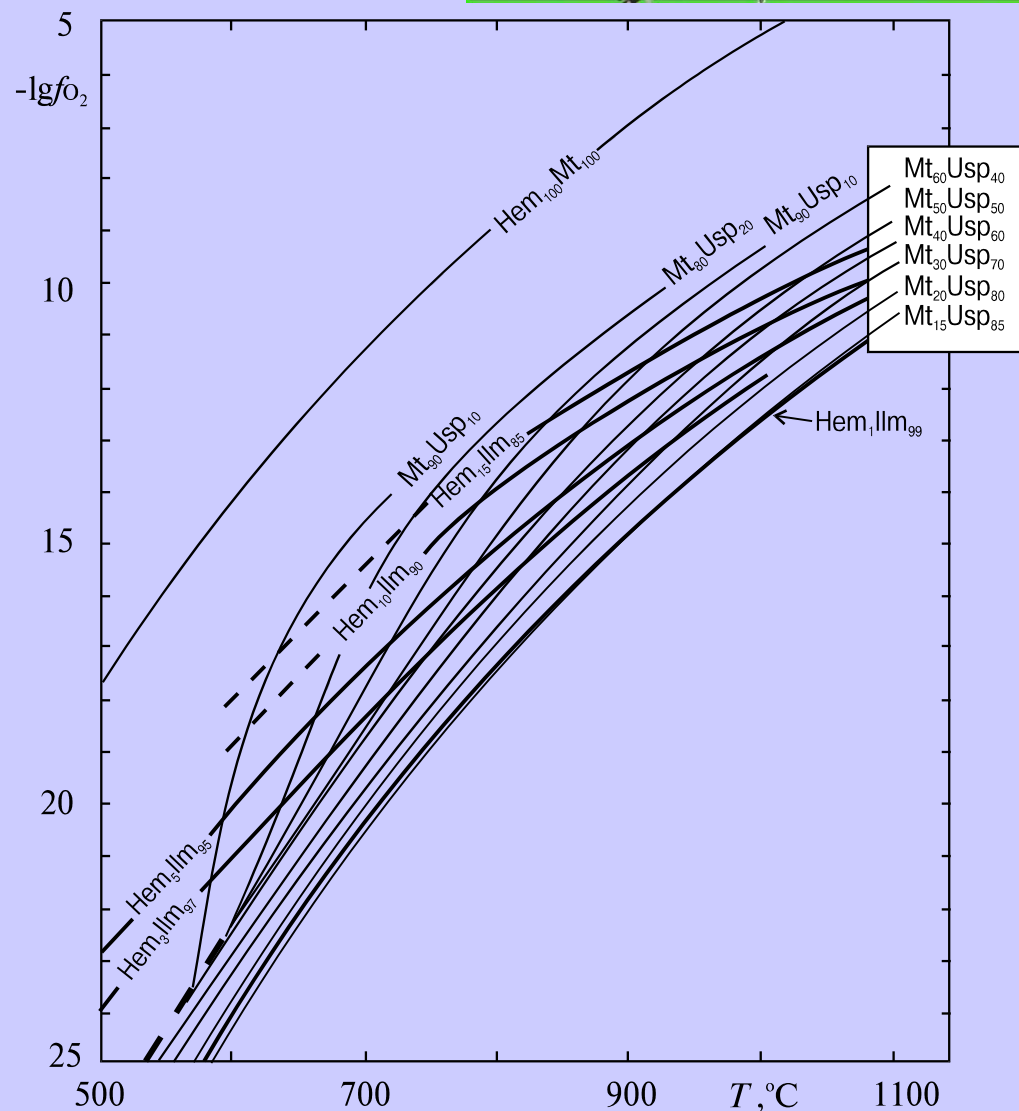


Номограмма для использования сфалеритового геобарометра. Цифрами показано давление (кбар), изобары проведены через 0,2 кбар. Соответствие точек и метеоритов расшифровывается на увеличенном фрагменте: L-Landes; G-Gladstone; S-Sardis; WC-Wichita Counti; C-Copiaro; B-Bogou; Od-Odessa; M-Mundrabilla; Og-Ogallala; T-Toluca; W-Woodbine; Br-Бурхала



Реальные кристаллы как геооксометры

Равновесные составы
ильменита и
титаномагнетита в
зависимости от
температуры и
фугитивности кислорода



Реальные кристаллы как геотермометры



Может быть найдено очень большое, практически неограниченное, число таких индикаторов T - P условий, которые построены на изменении коэффициентов распределения примесных компонентов между равновесными парами минералов

Для сосуществующих оксидных минералов хорошо изучено распределение Zr между ильменитом FeTiO_3 и ульвошпинелью Fe_2TiO_4 . В интервале температур 850-1100 °C оно выражается уравнением:

$$\lg K_{\text{Zr}}^{\text{Il-Usp}} = 1,3787 - 0,1380/T(\text{K} \cdot 10^{-4}).$$

Распределение Co между пиритом FeS_2 (Py) и халькопиритом CuFeS_2 (Csp), изученное экспериментально при температурах 300-500 °C. Экспериментальные результаты выражаются термометрическим уравнением:

$$T, ^\circ\text{C} = \frac{1000}{1,292 \lg K_{\text{Co}}^{\text{Csp-Py}} + 2,382} - 273$$

Сильную температурную зависимость обнаруживает и содержание Ti в металлическом Fe и троилите FeS, сосуществующих с ильменитом и ульвошпинелью. Содержание титана около 0,8 вес.%, установленное в одной из лунных пород, отвечает $T = 950^{\circ}\text{C}$. Однако обычно измеренные содержания Ti существенно ниже и отвечают температурам от 900 до 700°C. Это объясняется перераспределением Ti из троилита в ильменит в процессе остывания. Таким путем удастся установить, что одни из образцов лунных базальтов остывали быстрее, чем другие

Дополнительная литература



На сайте (твердые растворы для чайников)
- «Твердые растворы в мире минералов» Урусов В.С.