

Московский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени
Государственный университет имени М.В.Ломоносова

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра КРИСТАЛЛОГРАФИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Расчет структуры и дефектов форстерита в ионном и ионно-
ковалентном приближениях**

Студентки 314 группы

Пуляевой Анастасии Игоревны

Руководитель: ст. н. с., к. ф.-м. н. В. Б. Дудникова

Рецензент: аспирант кафедры Е. В. Леоненко

МОСКВА
2009 г.

Содержание

Глава 1. Литературный обзор.....	3
1.1 Метод атомистических парных потенциалов.....	3
1.1.1 Теоретические основы метода.....	4
1.1.2 Моделирование в ионном приближении.....	5
1.1.3 Моделирование в ионно-ковалентном приближении.....	7
1.1.4 Процедура оптимизации параметров потенциалов.....	8
1.1.5 Особенности компьютерной программы GULP.....	9
1.1.6 Модель Мотта-Литтлтона.....	10
1.2 Структура форстерита.....	11
Глава 2. Результаты компьютерного моделирования структуры, свойств и дефектов форстерита.....	15
2.1 Расчет в ионном приближении.....	15
2.2 Расчет в ионно-ковалентном приближении.....	17
Выводы.....	22
Литература.....	23

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Метод атомистических парных потенциалов

Среди всех возможных вариантов размещения атомов в кристаллической структуре любого соединения реализуется тот, который при заданных давлении и температуре отвечает минимуму свободной энергии. Следовательно, ведущим принципом при нахождении этого устойчивого варианта кристаллической структуры является минимизация его структурной энергии. Эта задача решается в принципе как квантовохимически, так и с помощью полуэмпирических методов структурного моделирования.

Квантовая химия твердого тела пытается решить эту задачу поиском минимума энергии взаимодействия всех электронов и ядер в рассматриваемой системе. При этом, внутриатомные взаимодействия на несколько порядков сильнее межатомных, ответственных за конечное пространственное размещение атомов в элементарной ячейке. В связи с этим, квантовохимические расчеты требуют исключительно точного задания базисного набора волновых функций и очень мощной и быстродействующей аппаратуры. И даже при этом удовлетворительная точность расчета достигается только для достаточно простых кристаллических систем (небольшое число атомов в элементарной ячейке, а также отсутствие элементов с большим атомным весом).

Полуэмпирические методы, в отличие от квантовохимического подхода, не требуют рассмотрения внутриатомных взаимодействий, что значительно облегчает задачу поиска минимума энергии системы. В этих методах оперируют не отдельными элементарными частицами, а целыми атомами. Взаимодействие между всеми частицами системы описывается в виде частичных потенциалов. Полуэмпирические методы подразделяются на два основных подхода: на метод молекулярной динамики и метод парных потенциалов.

В методе парных потенциалов необходимо задать энергию взаимодействия только между ближайшими соседями каждой частицы, а движения атомов ограничиваются только их колебаниями около точки равновесия. Основной проблемой здесь является выяснение характера связи между разными частицами.

При моделировании методом молекулярной динамики некоторое свойство системы, состоящей из большого числа молекул, вычисляется через средние значения положений и движений молекул. Как и в методе парных потенциалов, здесь также задаются потенциалы межатомных взаимодействий для всех частиц системы. Однако в данном подходе области действия этих потенциалов должны быть достаточно протяженными, и движение частиц не

должно ограничиваться малыми смещениями от положений равновесия. Это накладывает существенно более высокие требования на способы расчета потенциалов.

1.1.1. Теоретические основы метода

Рассмотрим более подробно метод парных потенциалов.

В рамках полуэмпирического моделирования методом парных потенциалов рассчитанное значение минимума структурной энергии сопоставляется с экспериментальными оценками энергии сцепления в кристалле. Логично возникает вопрос, что в данном случае представляет собой “структурная энергия”. Для кристаллов с разным типом связи структурная энергия может быть выражена через следующие величины: энергию решетки U для чисто ионных соединений (U – работа, требующаяся для удаления друг от друга взаимодействующих ионов на бесконечно далекое расстояние), энергию атомизации E для ковалентных и металлических кристаллов, (E - работа, требуемая для разнесения на бесконечное расстояние атомов в кристалле), энергию сублимации L для молекулярных органических и неорганических соединений (L - работа, идущая на разделение молекул) и т. д. [1].

Перед соответствующими значениями энергий ставится знак « - » потому, что при процессе образования кристалла из ионов, атомов, молекул и т. д. энергия выделяется (процесс происходит самопроизвольно), а для того, чтобы произвести работу по разделению частиц, энергию нужно затратить. Соответствующие им экспериментальные значения энергий сцепления можно получить следующим образом:

$$-U = -\Delta H_f + \sum \Delta H_{ат} + \sum I - \sum F, \quad (1)$$

где $-\Delta H_f$ - энтальпия образования кристалла из простых веществ в стандартных состояниях, $\sum \Delta H_{ат}$ - энтальпия атомизации всех элементов в стандартных состояниях, I - потенциал ионизации, F - сродство к электрону, $m = k+l$ - общее число атомов (ионов) в элементарной ячейке, k - число катионов, а l - число анионов [1].

Потенциал ионизации I атома можно определить как работу, которая требуется для отрыва электрона от атома или иона и удаления его на бесконечно большое расстояние. По абсолютной величине он равен потенциальной энергии отрываемого электрона, но имеет обратный знак. Поэтому потенциал ионизации является количественной характеристикой энергии связи электрона с атомным остовом. Энергия, которая требуется, чтобы оторвать электрон от отрицательного иона, называется сродством с электроном F . Она характеризует энергию связи электрона с нейтральным атомом.

Энергию атомизации можно выразить следующим образом:

$$-E = -\Delta H_f + \sum \Delta H_{ат} \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) очевидно, что для изучаемого кристалла разница между U и E определяется только энергетическими характеристиками свободных атомов:

$$U - E = -\sum I + \sum F,$$

где оба суммирования относятся ко всем ступеням последовательной ионизации катионов и всем электронным захватам анионов [1].

1.1.2. Моделирование в ионном приближении

Как хорошо известно, подавляющее большинство минералов не может быть описано только в ионном или только в ковалентном приближении. В общем случае химические связи в кристаллах имеют промежуточный характер между ионными и ковалентными. Несмотря на это, многие кристаллические структуры различных классов химических соединений возможно корректно описать в рамках ионного приближения. Поэтому большинство работ по моделированию кристаллической структуры основываются именно на модели ионного кристалла.

Ионный кристалл состоит из положительных и отрицательных ионов, их объединение осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов. В молекуле $M^{z+}X^{z2-}$ заряды взаимодействуют с силой $z^2 * e^2 / R^2$ и энергией $-z^2 * e^2 / R$, где z – заряд иона, e – заряд электрона, R – расстояние между центрами двух сферических ионов. У каждого атома в ионном кристалле первая координационная сфера представлена ионами противоположного знака, следующая того же знака, третья – противоположного и т. д. В итоге суммарное кулоновское отталкивание иона со всеми остальными оказывается меньше суммарного кулоновского притяжения. Причем их разность зависит только от геометрического типа структуры кристалла.

Благодаря отталкиванию, возникающему вследствие принципа Паули при перекрытии заполненных оболочек аниона и катиона, расстояние, на которое могут сблизиться ионы, ограничено. Силы отталкивания действуют на относительно небольших расстояниях между анионом и катионом (по сравнению с силами притяжения) и быстро убывают с увеличением этого расстояния. Энергия отталкивания описывается парными потенциалами обратной степенной (b/R^n) или чаще экспоненциальной формы $\lambda \exp(-R / \rho)$, где b и ρ – эмпирические константы (параметры жесткости) [1].

Существуют также другие силы притяжения атомов, которые имеют дисперсионную природу. Согласно квантовой механике, электроны в атоме пребывают в непрерывном движении, в результате чего в каждый данный момент система “электрон - остов” представляет собой мгновенный диполь. В результате взаимодействия этих диполей между атомами возникают слабые силы притяжения (дисперсионные силы или Ван-дер-Ваальсово взаимодействие). Эти силы очень быстро спадают с увеличением расстояния, их потенциал пропорционален R^{-6} [1]. Итоговое выражение для ионного парного взаимодействия в форме Борна-Майера можно представить в следующем виде:

$$V_{ij}(R_{ij}) = Z_i Z_j / R_{ij} + \lambda_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - c_{ij} / R_{ij}^6, \quad (3)$$

где $Z = z^*e$, третий член описывает дисперсионную (или Ван-дер-Ваальсовскую) энергию, которая учитывает эффект притяжения индуцированных диполей внутренних электронных оболочек соседних ионов, λ – предэкспоненциальный множитель перед потенциалом отталкивания, силовой параметр Ван-дер-Ваальсова взаимодействия, а параметры отталкивания можно получить из точных экспериментальных данных по сжимаемости, статическим диэлектрическим константам или частотам оптических колебаний. Альтернативой являются полуэмпирические и эмпирические подходы к поиску параметров потенциала.

В основе полуэмпирического определения параметров потенциалов лежит метод модифицированного электронного газа (МЭГ). В рамках МЭГ-метода полная электронная плотность взаимодействующей ионной пары представляется как суперпозиция индивидуальных ионных плотностей, рассчитанных из атомных волновых функций Хартри-Фока, а соответствующие энергетические параметры отталкивания рассматриваются как функционалы электронной плотности. Эмпирические методы основаны на МНК-подгонке параметров потенциала под наблюдаемые структурные и физические свойства кристаллов (упругие, диэлектрические и др.) [1].

Для имитации направленности связи часто используется двухоболочечная поляризационная модель химической связи. Эта модель позволяет анионам отклоняться от сферической симметрии и создавать локальные дипольные моменты в соответствии с асимметрией электростатического поля, создаваемого ближайшими катионами. При этом энергетический выигрыш в образовании диполей оценивается как $1/2Kr^2$, где K – параметр жесткости оболочечной модели.

Чисто ионная модель достаточно успешно предсказывает энергию решетки, упругие и термические свойства многих соединений, особенно щелочных и щелочноземельных. В случае частично ковалентных соединений в модель необходимо вносить определенные изменения.

1.1.3 Моделирование в ионно-ковалентном приближении

Часто для корректного описания объекта надо провести учет ковалентности связи более уточненным способом. Для этого вместо формальных зарядов z_i используют эффективные атомные заряды f^*z_i , где степень ионности связи f может меняться от 0 (чисто ковалентная связь) до 1 (чисто ионная связь) и обычно имеет промежуточные значения. В таком случае парный потенциал в форме Борна-Майера примет следующий вид:

$$V_{ij}(R_{ij}, f) = f^2 Z_i Z_j / R_{ij} + \lambda_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - c_{ij} / R_{ij}^6 \quad (4)$$

В этой схеме эффективные заряды являются дополнительными полуэмпирическими параметрами, которые должны быть оптимизированы с учетом условия электронейтральности, по которому сумма зарядов в элементарной ячейке кристалла должна быть равна 0. Однако недостаточно просто уменьшить заряды по отношению к формальным, чтобы учесть ковалентное связывание. Видно, что потенциал (4) по сравнению с (3) просто понижает величину электростатических взаимодействий. Необходимо также увеличить жесткость связи на коротких расстояниях добавлением некоторого другого эффекта. Чаще всего для этих целей используется потенциал Морзе:

$$V_M = D_{ij} \{1 - \exp[-\sigma_{ij} (R_{ij}^0 - R_{ij})]\}^2 - D_{ij} \quad (5)$$

Величина R_{ij}^0 отвечает минимуму потенциала (5) и обычно выбирается как сумма ковалентных радиусов i и j , D_{ij} – энергия диссоциации ковалентной связи i - j , σ_{ij} – параметр мягкости потенциала Морзе, который связан с параметром жесткости потенциала Борна-Майера зависимостью

$$\sigma_{ij} = 1/2\rho_{ij}$$

Значения D_{ij} и σ_{ij} находятся из данных по колебательным спектрам.

Обратим внимание, что для чисто ионного типа связи ($f=1$) полная потенциальная функция V_{ij} и V_M не будет соответствовать чисто ионному потенциалу из-за присутствия потенциала Морзе. В связи с этим, логично включить в потенциалы Морзе и Борна-Майера некоторую весовую функцию. Наиболее простыми и достаточно точными формами весовой функции для этих двух потенциалов является следующая система уравнений [1]:

$$V_M(R, f) = (1 - f^2)V_M(R), \quad (6)$$

$$V_{B-M}(R, f) = f^2 V_{B-M}(R). \quad (7)$$

В этом случае, полный парный потенциал взаимодействия будет выглядеть следующим образом:

$$V_{ij}(R_{ij}, f) = f^2 [Z_i Z_j / R_{ij} + \lambda_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij})] - (1 - f^2) D_{ij} \{ \exp[2\sigma_{ij}(R_{ij}^0 - R_{ij})] - 2 \exp[\sigma_{ij}(R_{ij}^0 - R_{ij})] \} - c_{ij} / R_{ij}^6 \quad (8)$$

Также можно учитывать ковалентную составляющую с помощью учета поляризуемости отдельных атомов.

Поляризуемость атомов учитывается с помощью «оболочечной модели». В этом подходе ионы описываются как остовы, содержащие всю массу и окруженные заряженной оболочкой, которая моделирует валентное электронное облако. Ядро и оболочка связаны гармонической упругой константой χ_i :

$$U_i^2 = 1/2 \chi_i l_i^2, \quad (9)$$

где l_i - расстояние между ядром и центром смещенной оболочки.

Трехчастичное взаимодействие учитывается с помощью потенциала изгиба связи:

$$U_{ijk} = 1/2 \alpha_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2, \quad (10)$$

где α_{ijk} - константа, θ_{ijk} - равновесный угол между связями, θ_0 - угол в правильном тетраэдре.

1.1.4 Процедура оптимизации параметров потенциалов

Следует подчеркнуть, что ни в одном эксперименте силы межатомного взаимодействия непосредственно не изменяются. Измеряются другие характеристики, функционально связанные с межатомным потенциалом. Основным источником сведений о межатомных взаимодействиях в кристаллах служат:

- данные по свойствам кристаллов (упругие константы, энергия сублимации и др.);
- эксперименты по образованию дефектов в твердых телах;
- эксперименты по различным видам резонанса в твердых телах.

Для обработки экспериментальных данных обычно используют модельные потенциалы парного взаимодействия, параметры которых подгоняются к некоторым разумным значениям. В зависимости от рассматриваемой системы и решаемой задачи используются потенциалы различного вида, описанные выше. Основным принципом подгонки является метод достижения минимальных различий между рассчитанными и экспериментальными значениями некоторого свойства кристалла.

Существует ряд математических методов, позволяющих стандартизировать процедуру подгонки. Наибольшее распространение получили метод максимального правдоподобия и метод наименьших квадратов (МНК). Предполагается, что измеряемое свойство связано (явно или неявно) с величинами параметров межатомного потенциала, а, следовательно, может быть представлена как функция этих параметров. Подставляя в этот потенциал исходный набор параметров, находим значение функции. Поскольку этот набор параметров определяется интуицией и физическими соображениями, рассчитанные значения свойства кристалла не совпадают с измеренными. После этого параметры корректируются таким образом, чтобы различия между рассчитанными и измеренными значениями были минимальны. Далее вычисляется относительное расхождение между исходными и вычисленными параметрами, и если оно значительно, то процедура повторяется снова на основе скорректированных параметров. Так повторяется до тех пор, пока это расхождение не будет много меньше единицы. Для нахождения наилучшего набора параметров потенциала обычно используют стандартную процедуру МНК. Однако следует иметь в виду, что часто к экспериментально наблюдаемой зависимости могут приводить различные потенциалы. В этом случае экспериментальное подтверждение теоретической модели еще не свидетельство ее истинности, так как является условием необходимым, но недостаточным [1].

1.1.5 Особенности компьютерной программы GULP

Существует ряд компьютерных программ по моделированию неорганических кристаллов, имеющие между собой ряд общих черт. К ним относятся такие программы, как WMIN, EMIN, METAPOCS, PLUTO, CASCADE, GULP и т. д. Они сходны по следующим параметрам: маделунговская составляющая энергии суммируется в обратном пространстве методом Эвальда, а короткодействующие потенциалы суммируются в пределах той сферы, где они остаются существенными (обычно 15-20 Å). Энергия сцепления выражается как сумма парных и многочастичных потенциалов, а поиск ее минимума осуществляется варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки. Обычно в качестве алгоритма минимизации используют метод Ньютона-Рафсона. Наиболее мощной программой для подобного рода вычислений является комплекс *GULP*. Этот программный продукт позволяет проводить практически все возможные вычисления в данной области. Основные возможности программы следующие:

- 1) Возможность использования как стандартного алгоритма оптимизации Ньютона-Рафсона, так и методов сопряженных градиентов (conjugate gradients) и рациональной функции (rfo).

- 2) Использование различных потенциалов парного и многочастичного взаимодействия для моделирования различных типов связи, и учет поляризуемости ионов.
- 3) Подгонка параметров потенциала и зарядов атомов под различные экспериментальные характеристики кристаллов.
- 4) Проведение моделирования при различных P - T условиях.
- 5) Проведение расчетов методами молекулярной динамики и Монте-Карло.
- 6) Расчет различных свойств кристаллов: упругих констант, модулей сжатия и сдвига, скоростей акустических колебаний в материале, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристалла, показателя преломления и градиентов электрических полей. Также программа проводит вычисления фононных спектров кристаллов, ИК- и Рамановских спектров.
- 7) Расчет свойств поверхности: энергии образования, морфологии и поверхностных фононов.
- 8) Расчет дефектных областей кристалла методом Мотта-Литтлтона.
- 9) Расчет парциальных зарядов атомов в кристалле по методу ЕЕМ (electronegativity equilization model);
- 10) Расчет путей миграции атомов в кристалле.

Кроме того, в программе присутствует большое число опций, позволяющих контролировать сам процесс расчета, что делает ее достаточно гибкой, особенно для моделирования сложных объектов. Все это ставит GULP на первое место среди перечисленных программ.

1.1.6 Модель Мотта-Литтлтона

Для расчетов примесных дефектов в ионных кристаллах, а также вакансий и интерстиций часто используется хорошо зарекомендовавшая себя модель Мотта-Литтлтона (“two-region strategy”), схематически показанная на рис. 1-1. Дефект D кристаллической структуры и область I , непосредственно примыкающая к нему, содержащая обычно 50-300 атомов, участвуют в процедуре минимизации энергии данной области методом Ньютона-Рафсона. При этом атомы области I могут свободно смещаться со своих позиций. Точность метода очень сильно зависит от количества атомов в области I . Атомы области II_a и II смещаются только в сильно ограниченных пределах. Область II_a используется как экранирующий слой эффективного заряда области I в том случае, если он не равен нулю. Внешняя область II , где влияние дефекта ничтожно, оптимизируется как поляризуемый диэлектрический континуум. Общая энергия системы $U_{\text{деф}}$ рассчитывается следующим образом:

$$U_{\text{деф}}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) = U_{11}(\mathbf{x}) + U_{12}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) + U_{22}(\boldsymbol{\xi}), \quad (11)$$

где x – координата атома, ξ – его смещение, $U_{11}(x)$ – энергия области I, являющаяся функцией координат атомов, $U_{22}(\xi)$ – энергия области II, зависящая от смещений атомов, $U_{12}(x, \xi)$ – энергия взаимодействия между областями I и II.

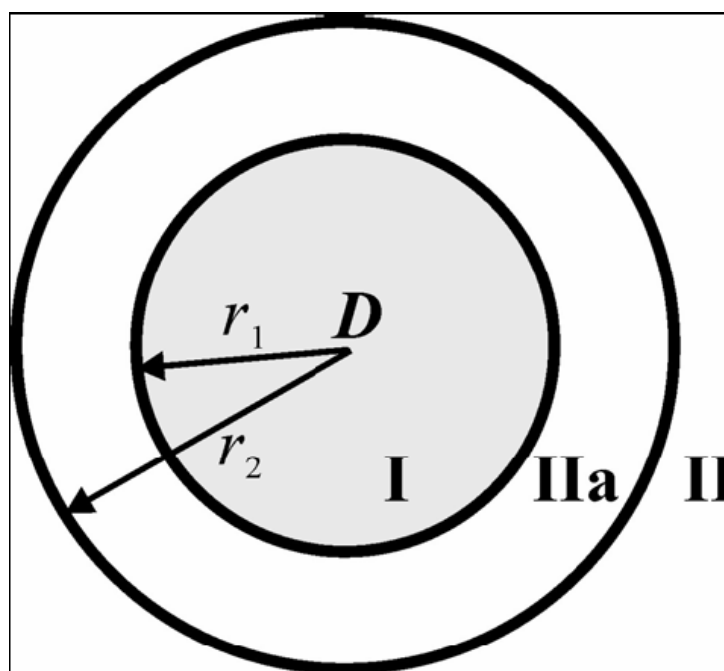


Рис. 1-1. Модель Мотта-Литлттона – точечного дефекта в ионном кристалле.

1.2 Структура форстерита

Форстерит (Mg_2SiO_4) относится к группе оливина и является крайним членом непрерывного изоморфного ряда форстерит-фаялит ($Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$).

Структура оливина впервые изучена в работе [19] и позже неоднократно уточнялась.

Форстерит кристаллизуется в ромбической сингонии, класс симметрии – ромбодипирамидальный (mmm, D_{2h}), пространственная группа – $Pbnm (D_{2h}^{16})$, параметры элементарной ячейки – $a = 4,7535 \text{ \AA}$, $b = 10,1943 \text{ \AA}$, $c = 5,9807 \text{ \AA}$ [13]. В кристаллографической установке $Pbnm$ оси a, b, c направлены перпендикулярно плоскости скользящего отражения b , диагональной плоскости скользящего отражения n и зеркальной плоскости m соответственно. Для структуры форстерита, как и для оливинов вообще, характерна близкая к гексагональной двухслойная плотнейшая упаковка из атомов кислорода, расположенных параллельно (100). Половина октаэдрических пустот структуры занята атомами магния, одна восьмая тетраэдрических пустот – атомами кремния. Близкая к плотнейшей упаковке образована тремя структурно неэквивалентными атомами кислорода, которые принято

обозначать O1, O2, O3. Атомы магния занимают в структуре форстерита две неэквивалентные октаэдрические позиции M1 и M2 с симметрией C_i и C_s соответственно. Октаэдры M1 немного меньше октаэдров M2: средняя длина связей Mg–O в октаэдрах M1 составляет 2,103 Å, в октаэдрах M2 – 2,135 Å. Координационные полиэдры для M1 приближенно можно рассматривать как тетрагональные антипризмы, сжатые вдоль оси *a*. Форму октаэдров M2 нельзя описать какой-либо простой геометрической моделью. Кремниевые тетраэдры, напротив, вытянуты вдоль оси *a* и их скорее следует рассматривать как тригональные пирамиды.

Магниевые октаэдры образуют зигзагообразные цепи, параллельные оси *c*. Эти цепи являются основным структурным мотивом в форстерите. Стержень цепочек составляют октаэдры M1, в зубцах цепочек находятся октаэдры M2 (рис. 1-2, 1-3). В пределах слоев (100) цепочки магниевых октаэдров с шагом $b/2$ чередуются с такими же цепочками из октаэдрических пустот. Следующий слой октаэдров смещен на $a/2$ относительно первого, при этом заполненные магниевые цепочки располагаются над цепочками пустот предыдущего слоя и наоборот. Основу цепочек пустот составляют октаэдрические пустоты M3, в зубцах цепочек находятся октаэдрические пустоты M4. Магниевые октаэдры соседствующих слоев имеют общие вершины. Магниевые октаэдры слоев, отстоящих друг от друга на величину параметра *a* решетки, соединены тетраэдрами SiO₄. Каждый тетраэдр имеет по три общих ребра с октаэдрами одного слоя и общую вершину с октаэдрами другого слоя. Цепочки заполненных октаэдров первого и третьего слоев связываются кремниевыми тетраэдрами S1 и разделяются тетраэдрическими пустотами S2 и S3.

Структуру форстерита можно представить также как совокупность изолированных тетраэдров SiO₄, связанных атомами магния, поскольку каждый атом кислорода связан с одним (и только с одним) атомом кремния и тремя атомами магния. Кремниевые тетраэдры являются самым стабильным элементом структуры. По данным рентгеновского анализа показано, что размеры тетраэдров SiO₄ остаются практически неизменными в широком интервале температур от 77 К до 1273 К и под давлением до 5×10^3 МПа [13]. До 70% вклада в общую величину термического расширения кристаллов форстерита составляет изменение объема различного вида пустот, а изменение объема магниевых октаэдров играет лишь вторичную роль.

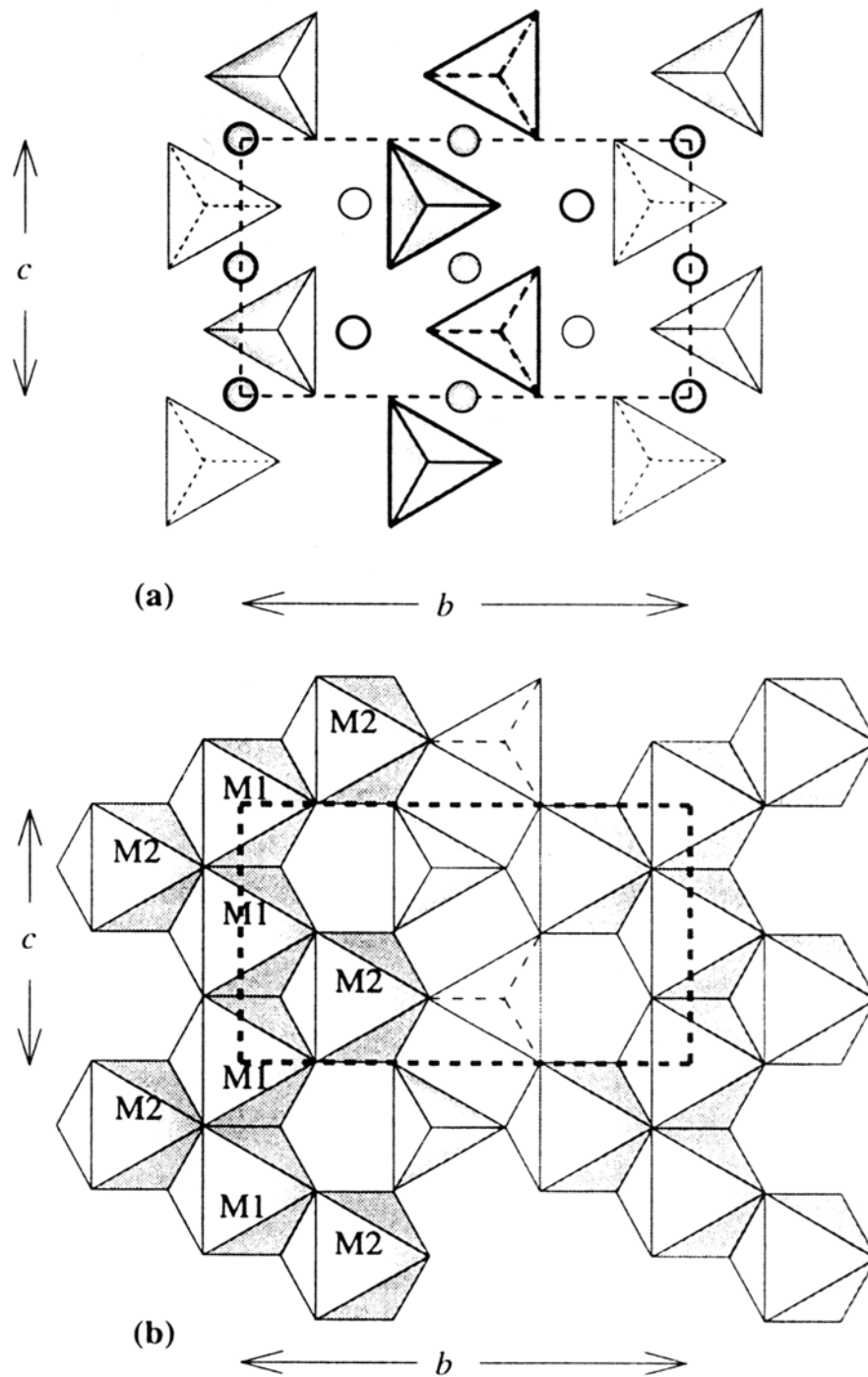


Рис. 1-2. Схема расположения атомов магния (незаполненные кружки) и кремниевых тетраэдров (а), магниевых октаэдров (б) в структуре форстерита. Пунктирной линией обозначены границы элементарной ячейки структуры форстерита.

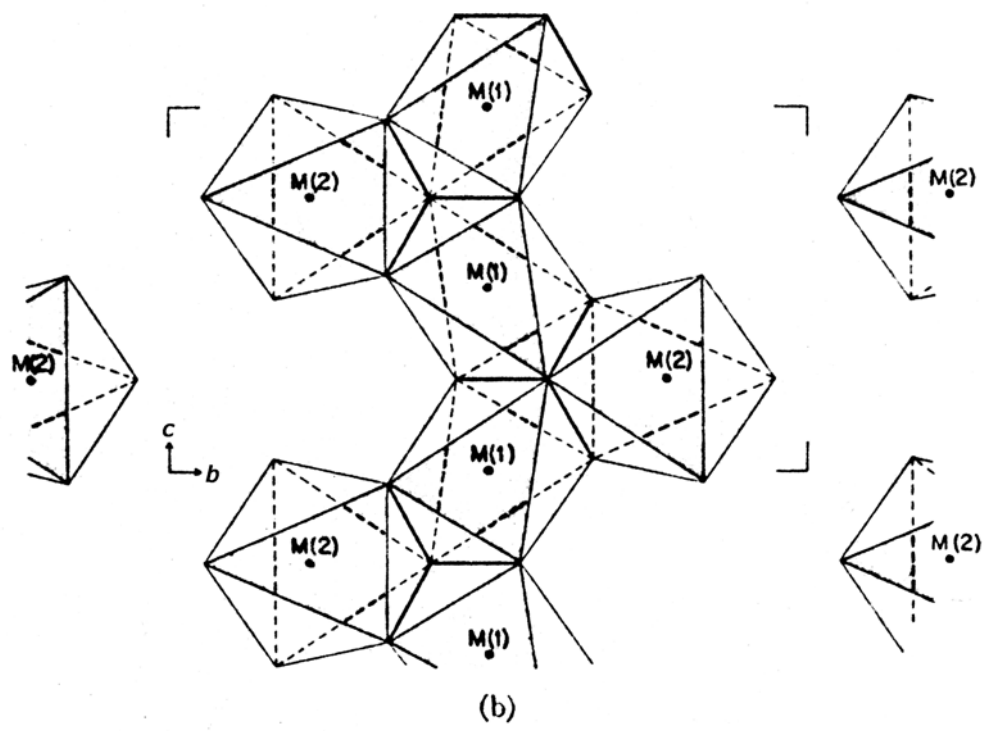
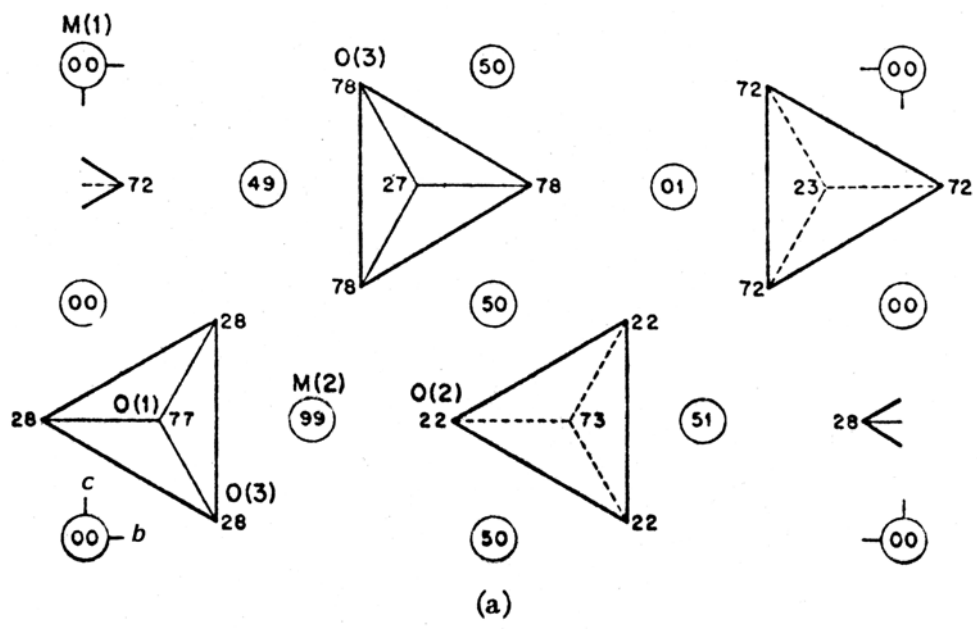


Рис. 1-3. Схема расположения кремниевых тетраэдров (а) и магниевых октаэдров (b) в структуре форстерита. Числа на рисунке обозначают координаты атомов магния в позициях М1 и М2 и атомов кислорода в позициях О1, О2, О3 вдоль оси *a* в процентах от величины параметра *a* решетки. Угловыми скобками обозначены границы элементарной ячейки структуры форстерита.

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ И ДЕФЕКТОВ ФОРСТЕРИТА

Компьютерное моделирование структуры форстерита проводилось в целом ряде работ (Lasaga, A.C. 1980, Jaoul O. 1995, Brodholt, J. 1997, Allan N.L. 2001, Purton J.A. 2000, Walker A. 2003, Дудникова В. Б. 2005.).

Количественные оценки энергии образования точечных дефектов в форстерите были получены из первых принципов и представлены в работе [4], а также на основе полуэмпирических потенциалов парного взаимодействия в остальных работах.

Энергия дефекта по Френкелю в магниевой подрешетке оценена в 3,3 эВ [6] энергия дефекта по Шоттки – в 30,25 эВ, или 4,29 эВ в расчете на один дефект (по данным расчета из первых принципов).

В данной работе для моделирования кристаллической структуры и свойств форстерита был использован метод атомистических парных потенциалов. Поиск минимума структурной энергии, заложенный в основе метода, осуществлялся варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки с помощью программы GULP. При этом были проведены операции по поиску минимума структурной энергии (оператор «optimise»), оптимизация параметров потенциалов с использованием различных экспериментальных характеристик кристаллов (оператор «fit»), расчет упругих и диэлектрических свойств кристалла (оператор «property»).

Модель структуры форстерита, а также энергии точечных дефектов были рассмотрены в ионном и ионно-ковалентном приближениях. Рассмотрим подробно полученные результаты.

2.1 Расчет в ионном приближении

Ионная модель использовалась для описания кристаллов форстерита в целом ряде работ. Мы воспроизвели расчеты в ионном приближении и получили хорошее соответствие с имеющимися литературными данными.

При расчете в ионном приближении значения параметров потенциалов взаимодействия ионов были взяты из работ [10 - 12], они приведены в таблице 2-1.

Результаты моделирования структуры форстерита представлены в таблице 2-2. Были рассчитаны координаты атомов, параметры ячейки и ее объем, упругие и

термодинамические характеристики кристалла, которые сопоставлены с экспериментальными данными [13]. В общем структура форстерита неплохо описывается ионной моделью. Видно, что значения параметров ячейки, ее объем довольно близки к экспериментальным, однако упругие модули несколько завышены.

Результаты расчета энергии собственных дефектов в форстерите даны в таблице 2-3. Минимальные значения энергии дефектов выделены жирным шрифтом; соответствующие им дефекты являются, очевидно, наиболее энергетически выгодными и, следовательно, имеют наиболее высокие концентрации.

Для записи структуры кристаллических дефектов использованы обозначения по Крегеру и Винку [15]: нижний индекс означает структурную позицию в кристалле, верхний – заряд, избыточный положительный (*) или избыточный отрицательный (') по отношению к заряду иона в данной позиции идеальной решетки (x).

Для образования магниевых вакансий позиция M1 предпочтительна по сравнению с M2. Кислородные вакансии легче образуются в позиции O3, наименее выгодна позиция O1 с короткой длиной связи Si-O1. Энергии магниевых (v_{Mg}'') и кислородных (v_O'') вакансий примерно одинаковы, образование вакансий кремния (v_{Si}'''') требует в 4 раза больших энергетических затрат. Наряду с кислородными интерстициями кремниевые вакансии являются маловероятными дефектами в форстерите.

Собственные точечные дефекты, представляющие собой комбинацию междоузельного атома и вакансии, называют дефектами Френкеля. Дефекты Шоттки состоят только из вакансий.

Собственные дефекты форстерита можно рассчитать следующим образом.

Энергия образования дефектов Френкеля для ионов магния $0 \Leftrightarrow v_{Mg}'' + Mg_1''$, в расчете на одну частицу, может быть оценена с помощью следующего уравнения:

$$E_F = \frac{1}{2} [E_d(v_{Mg}'') + E_d(Mg_1'')] \quad (12)$$

Как следует из данных таблицы 2-3, она составляет 3,6 эВ.

Энергия образования дефектов Шоттки в расчете на одну частицу молекулы Mg_2SiO_4 может быть найдена следующим образом:

$$E_{Sch} = \frac{1}{7} [(2 E_d(v_{Mg}'') + E_d(v_{Si}'''')) + 4 E_d(v_O'') - E_{пеш}(Mg_2SiO_4)] \quad (13)$$

Она составляет 5,8 эВ. Сравнение этих данных свидетельствует о существенно более выгодном образовании дефектов Френкеля в структуре форстерита по сравнению с дефектами Шоттки.

Энергии дефектов форстерита, рассчитанные в ионном приближении, согласуются с другими расчетами [6, 7].

Примесные дефекты рассчитывались на примере трехвалентного хрома. Для центров хрома полученные энергии дефектов (E_d) приведены в таблице. Видно, что энергия дефекта хрома, замещающего магний в позиции M2, меньше, чем замещающего магний в позиции M1. Это дает основания предполагать, что хром в форстерите будет предпочитать позиции M2. Однако, по результатам анализа спектров ЭПР для ионов Cr^{3+} характерно предпочтительное заселение позиции M1 [16 - 19]. Ионы Cr^{3+} в форстерите замещают ионы магния в M1 и M2 в соотношении от 3:2 [17] до 9:2 [16]. Таким образом, ионная модель неправильно предсказывает позиционное размещение ионов хрома.

В целом, проанализировав полученные нами данные относительно свойств структуры и дефектов форстерита, можно сказать, что ионная модель не совсем соответствует экспериментальным данным.

2.2 Расчет в ионно-ковалентном приближении

Химические связи в форстерите имеют частично ковалентный характер и для отображения этого свойства в модель вносят некоторые изменения.

Мы провели расчеты структуры и свойств форстерита, а также собственных и примесных дефектов с учетом ковалентности. Для расчетов использованы потенциалы из работы [9]. Значения потенциалов приведены в таблице 2-1. Результаты расчетов структуры и свойств кристалла даны в таблице 2-2. Видно, что в ионно-ковалентном приближении они описываются лучше, чем в ионном: упругие модули не завышены и значения параметров ячейки ближе к экспериментальным данным.

В таблице 2-3 представлены результаты расчета энергии дефектов, полученные с использованием этих потенциалов. В данной работе эти вычисления были проведены впервые. Видно, что энергии собственных дефектов с учетом ковалентности связи становятся меньше. Модель верно описывает упорядочение хрома по неэквивалентным магниевым позициям: энергия дефекта хрома, замещающего магний в позиции M1 меньше, чем в позиции M2.

Табл. 2-1. Параметры потенциалов межатомного взаимодействия.

		Ионная	Ионно-ковалентная
Параметры потенциалов			
Mg1-O_s	A, эВ	1428,5	872
	ρ , Å	0,2945	0,3063
Mg2-O_s	A, эВ	1428,5	810
	ρ , Å	0,2945	0,3063
Si-O_s	A, эВ	1283,907	4032,4
	ρ , Å	0,3205	0,2241
	C, эВ Å ⁶	10,6616	15,6
O_s-O_s	A, эВ	22764,3	24567
	ρ , Å	0,149	0,2204
	C, эВ Å ⁶	27,88	77,4
Mg1-Mg1	A, эВ	—	160,9
	ρ , Å	—	0,40000
Mg2-Mg2	A, эВ	—	100,7
	ρ , Å	—	0,10509
Mg1-Mg2	A, эВ	—	319,1
	ρ , Å	—	0,35883
Cr_c - O_s	A, эВ	1255,2	727,5886
	ρ , Å	0,349	0,31862
Оболочечная модель			
O_s-O_c	χ , эВ Å ⁻²	74,9204	199
Трехчастичное взаимодействие			
O_s-Si-O_s	α эВ рад ²	2,097	1
O_s-Mg1-O_s		—	1,4
O_s-Mg2-O_s		—	5,10

Табл. 2-2. Расчет структуры и свойств форстерита в ионной и ковалентной модели и сравнение с экспериментальными данными [13].

	Эксперимент	Ионная	Ионно- ковалентная
a, (Å)	4,7535	4,8066	4,7335
b	10,1943	10,1827	10,1484
c	5,9807	5,961	5,9779
V, Å ³	289,80	291,76	287,16
плотность, г/см ³	3,22	3,20	3,25
C11, (ГПа)	330,0 [22]	373,6	297,2
C22	200,0 [22]	209,23	184,7
C33	236,0 [22]	273,65	225,5
C23	71,2 [22]	85,96	80,2
C13	68,0 [22]	95,97	87,27
C12	66,2 [22]	96,15	90,8
C44	67,2 [22]	52,79	54,4
C55	81,5 [22]	68,34	56,1
C66	81,2 [22]	82,14	74,4
объемный модуль, ГПа	126,3 [23]	152,6	133,4
модуль сдвига, ГПа	79,8 [23]	76,3	65,6
Vs, км/с	4,998 [23]	15,4	14,2
Vp, км/с	8,534 [23]	28,2	26
Энтропия (300 К), Дж/моль К	94,85 [24]	86,48	90,52
C _v , Дж/моль К	117,1 [24]	110,61	111,25
ε _a	6,97	6,41	5,08
ε _b	7,71	7,42	6,43
ε _c	7,11	6,57	5,46

Табл. 2-3. Энергии дефектов в кристалле форстерита (эВ)

Дефект	позиция	(E _д), эВ	
		Ионная модель	Ионно-ковалентная модель
			Потенциалы Pavese
V _{Mg} ^{''}	M1	24,3	17,8
	M2	26,0	22,0
Mg _i ^{••}	M3	-12,5	Mg1 -7,6 Mg2 -10,0
	M4	-17,0	Mg1 -11,0 Mg2 -13,5
V _{Si} ^{'''}	S1	101,8	48,3
Si _i ^{••••}	S2	-80,2	-35,3
	S3	-77,6	-37,5
V _O ^{••}	O1	27,9	18,7
	O2	24,8	16,6
	O3	24,7	15,5
Магниевый дефект Френкеля		3,6	2,2
Дефект Шоттки		5,8	3,2
Cr	M1	-15,5	-11,8
Cr	M2	-16,7	-9,6

Табл. 2-4. Межатомные расстояния для разных моделей структуры форстерита.

	Межатомные расстояния для разных моделей, Å		
	Эксперимент [13]	Ионная	Ионно-ковалентная
Si – O1	1.6140	1.6107	1.5944
Si – O2	1.6512	1.6698	1.6523
Si – O3	1.6349	1.6380	1.6312
O1 – O2	2.7414	2.7743	2.7063
O1 – O3	2.7559	2.7974	2.7583
O2 – O3	2.5504	2.5027	2.5358
Mg1 – O1	2.0838	2.0545	2.0625
Mg1 – O2	2.0678	2.0875	2.1095
Mg1 – O3	2.1298	2.1775	2.1821
Mg1 – Si	2.6941	2.8025	2.7643
Mg2 – O1	2.1797	2.1896	2.1602
Mg2 – O2	2.0491	2.0178	1.9797
Mg2 – O3	2.0667	2.0493	2.0281
Mg2 - Si	2.7866	2.8584	2.8225

Выводы

1. В работе проведены расчеты структуры и свойств форстерита, в ионном и ионно-ковалентном приближениях.
2. По результатам расчетов можно судить о том, что свойства структуры форстерита в ионноковалентном приближении больше соответствуют экспериментальным данным, чем в ионном.
3. Проведены расчеты энергий собственных дефектов форстерита в ионном и ионно-ковалентном приближениях: энергии собственных дефектов в модели с учетом ковалентности связи меньше.
4. Проведены расчеты энергий примесных дефектов с использованием ионных потенциалов и впервые с использованием потенциалов Pavese: ионно-ковалентная модель верно описывает распределение хрома по неэквивалентным магниевым позициям.
5. В процессе выполнения поставленных задач, была освоена программа GULP.

Литература

1. Урусов В. С., Еремин Н. Н. Компьютерное моделирование структуры и свойств кристаллов – современные достижения и возможности. 1999/Проблемы кристаллологии. Выпуск 5, с. 228 – 248.
2. Allan N.L., Blundy J.D., Purton J.A., Lavrentiev M.Yu., Wood B.J. Trace element incorporation in minerals and melts // EMU Notes in Mineralogy. 2001. V.3. P. 251-302.
3. Purton J.A., Blundy J.D., Allan N.L. Computer simulation of high-temperature, forsterite-melt partitioning // Amer. Mineral. 2000. V.85. P. 1087-1091.
4. Brodholt, J. Ab initio calculations on point defects in forsterite (Mg_2SiO_4) and implications for diffusion and creep / J. Brodholt // Amer. Mineralogist.– 1997.– Vol.82.– P.1049–1053.
5. Lasaga, A.C. Defect calculations in silicates: olivine / A.C. Lasaga // Amer. Mineralogist.– 1980.– Vol.65.– P.1237–1248.
6. O. Jaoul [et al.]. Fe-Mg interdiffusion in olivine up to 9 GPa at T=600-900 °C; experimental data and comparison with defect calculations / Phys. Earth Planet. Interiors.– 1995.– Vol.89.– P.199–218.
7. Andersson K., Borchart G., Scherrer S., Weber S. Self diffusion in Mg_2SiO_4 (forsterite) at high temperature: A model case study for SIMS analyses on ceramic surfaces. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. V.333. P.383-385.
8. Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Урусов В.С. Экспериментальное определение, кристаллохимический и термодинамический анализ коэффициентов распределения примесей между кристаллом и расплавом форстерита/Неорганические материалы, 2005, том 41, №6, с. 720-732.
9. A. Pavese. Thermoelastic and structural properties of forsterite as a function of P and T: a computer simulation study, by semi-classical potentials and quasi-harmonic approximation/Phys Chem Minerals (1998) 26: 44-54.
10. Freeman C.M., Catlow C.R.A. A computer modeling study of defect and dopant states in SnO_2 // J. Solid State Chem. 1990. V.85. P. 65-75.
11. Lewis G.V., Catlow C.R.A. Potential models for ionic oxides // J. Phys. C Solid State Phys. 1985. V. 18. P. 1149-1161.
12. Sanders M.J., Leslie M.J., Catlow C.R.A. Interatomic potentials for SiO_2 // J. Chem. Soc. Chem. Com. 1984. V.18. P. 1271-1273.

13. Hazen R.M. Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite // Amer. Mineral. 1976. V. 61. P. 1280-1293.
14. Smyth D.M., Stocker R.L. Point defect and non-stoichiometry in forsterite. // Phys. Earth Planet. Interiors. 1975. V.10. P.183-192.
15. Kröger, F.A. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids / F.A. Kröger, H.J. Vink // Solid State Physics / Ed. F. Seitz, D. Turnbull.– NY, 1956.– Vol.3.– P.307–435.
16. Mass J.L., Burlitch J.M., Markgraf S.A., Higuchi M., Dieckman R., Barber D.B., Pollock C.R. Oxygen activity dependence of chromium (IV) population in chromium-doped forsterite crystals grown by floating zone technique // J. Cryst. Growth. 1996. V.165. P.250-257.
17. Rager H. Electron spin resonance of trivalent chromium in forsterite, Mg_2SiO_4 // Phys. Chem. Minerals. 1977. V.1. P.371-378.
18. Rager H. Electron-nuclear hyperfine interaction of $^{53}Cr^{3+}$ in Mg_2SiO_4 (Forsterite) // Z. Naturforsch. 1980. V.35A. P.1296-1303.
19. Budil D.E., Park D.G., Freed J.H., Burlitch J.M., Geray R.F., Dieckmann R. 9.6 GHz and 34 GHz electron paramagnetic resonance studies of chromium-doped forsterite // J. Chem. Phys. 1994. V.101. P.3538-3548.
19. Bragg, W.L. Die Structur des Olivins / W.L. Bragg, G.B. Brown // Z. Kristallogr.– 1926.– Bd.63.– S.538–556.
20. J.D. BIRLE [et al.]. Crystal structures of natural olivines /Amer. Mineralogist.– 1968.– Vol.53, No.5/6.– P.807–824.
21. Dollase, W.A. A method of determining the distortion of coordination polyhedra / W.A. Dollase // Acta Crystallogr.– 1974.– Vol.30A.– P.513–517.
- 22 O. L. Anderson, D. G. Isaak, Minerals physics and crystallography, A Hand Book of Physical Constants, American Geophysical Union, Self2, Vol. 64, 1995.
- 23 S. Ji, Z. Wang, J. Geodynam. 28 (1999) 147-174.
- 24 Landolt-Börnstein, New Series III/27.