

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Геологический факультет

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Курсовая работа:

**«Предсказание структур и свойств «виртуальных» редкоземельных
фосфатов»**

Выполнила:

студентка 112 группы

Михайлова Полина Сергеевна

Научный руководитель:

Доктор химических наук,

профессор

Ерёмин Николай Николаевич

Москва

2018

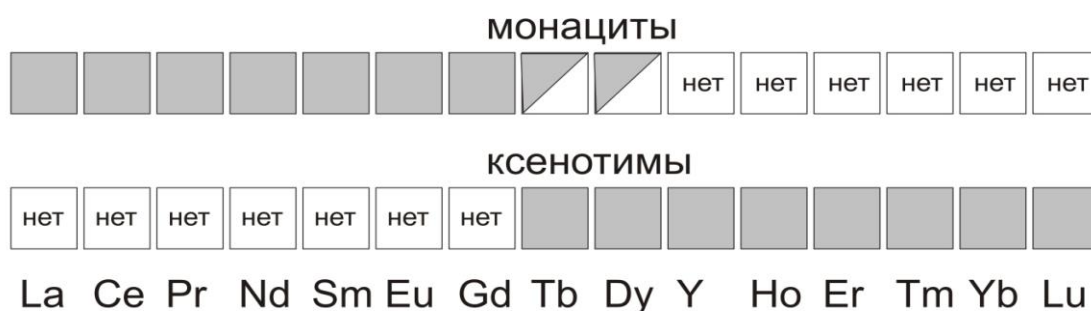
Содержание:

Введение.....	3
Минералогия монацита и ксенотима	5
Кристаллохимия монацита и ксенотима.....	7
Метод компьютерного моделирования.....	9
Описание расчётной модели.....	11
Результаты расчётов.....	15
Термодинамика «виртуальных» редкоземельных фосфатов.....	19
Выводы.....	21
Литература.....	22

ВВЕДЕНИЕ

Монацит и ксенотим с общей формулой $MePO_4$ (Me - лантаноид) являются достаточно известными и распространенными в природе фосфатами редкоземельных элементов. Природные образцы этих минералов представляют собой сложную изоморфную смесь лантаноидов, а также существенные примеси радиоактивных актиноидов. Фосфаты ряда La-Gd характеризуются в моноклинной структуре монацита (пр. группа $P2_1/n$), а YPO_4 и соединения ряда Tb-Lu – в тетрагональной структуре ксенотима (пр. группа $I4_1/amd$). При этом $TbPO_4$ и $DyPO_4$ являются диморфными: при определенных условиях синтеза их можно получить и в монацитово-модификации. Таким образом, почти половина возможных кристаллических структур этих рядов не реализуются в действительности (Рис. 1).

Рис. 1. Существующие и «виртуальные» монациты и ксенотимы



Вместе с тем их структурные, термодинамические и энергетические характеристики важны для корректных расчетов, например, энергетики изоморфных замещений в этом классе соединений, что представляет интерес для технологий создания керамических матриц для утилизации радиоактивных отходов.

Это определило **цель настоящей работы:** методом атомистического моделирования осуществить предсказание кристаллических структур, упругих и термодинамических характеристик «виртуальных» (не

существующих в природе) монацитов и ксенотимов.

Для этого были решены следующие **задачи**:

- Ознакомление с методом атомистического моделирования;
Получение практических навыков работы в программе GULP, создание файлов для расчета «виртуальных» кристаллических структур с помощью недавно разработанной оригинальной модели межатомных потенциалов [Еремин и др., 2017; Уланова и др., 2018]
- Получение практических навыков работы в программах визуализации кристаллических структур;
- Проведение серии расчетов, обработка и анализ полученных результатов.

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова под руководством профессора РАН Еремина Н.Н. Расчеты осуществлялись на персональном компьютере HP (процессор Intel-i3 2 МГц). Часть расчетов осуществлялись с использованием кластера кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета, а также с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

МИНЕРАЛОГИЯ МОНАЦИТА И КСЕНОТИМА

Редкоземельные элементы (REE) не образуют крупных месторождений из-за низкого содержания в земной коре и изоморфизма с широко распространёнными элементами. Существует около 250 минералов, в состав которых входят REE-элементы. К ним относятся 60 собственных минералов редкоземельных элементов и минералы, в которых REE-элементы частично замещают основные компоненты.

Монацит и ксенотим являются главными собственными природными минералами редкоземельных элементов. Эти минералы часто рассматриваются как возможные консервирующие матрицы для хранения радиоактивных отходов. Соответственно, к таким матрицам выдвигаются особые требования: высокая изоморфная ёмкость в отношении актиноидов и способность сохранять химическую и радиационную устойчивость на протяжении длительного времени эксплуатации. Экспериментальным путём было установлено, что фосфаты лёгких лантаноидов со структурой монацита обладают большей радиационной устойчивостью, чем фосфаты более тяжёлых редкоземельных элементов, которые кристаллизуются в структурном типе циркона-ксенотима.

Существует множество гидротермальных месторождений фосфатов редкоземельных элементов, но большее значение в промышленности имеют комплексные месторождения, связанные со щелочными магматическими породами и карбонатитами, а также месторождения осадочных фосфоритов, коры выветривания щелочных пород, аллювиальные и прибрежно-морские россыпи ксенотима и монацита. Самым эффективным в накоплении REE – элементов является магматический процесс.

Название «ксенотим» в переводе с греческого языка означает «чужая честь». Это связано с тем, что в данном минерале иттрий был ошибочно принят за новый элемент. Содержит 61,4% Me_2O_3 и 38,6% P_2O_5 .

Минерал имеет отчётливую спайность по {100}. Твердость – 4-5, удельный вес составляет 4,4-5,1. Имеет желтовато-коричневый цвет, в проходящем свете бесцветный или бледно-жёлтый. В последнем случае слабо плеохроирует. Ксенотим является распространённым акцессорным минералом в кислых и щелочных изверженных горных породах, а также в метаморфических породах (гнейсах). Крупные кристаллы встречаются в пегматитах [Костов, 1971].

«Монацит» в переводе с греческого означает «одинокий», так как его редко обнаруживали в первых месторождениях. Он содержит 20-30% Ce_2O_3 , 30-40% $(\text{La}, \text{Nd})_2\text{O}_3$, до 5% Y_2O_3 , до 12% ThO_2 и около 30% P_2O_5 . В монаците имеется отчётливая спайность по {100}. Твёрдость – 5-5,5, удельный вес – 5,1. Окраска – желтоватая до красновато-коричневой, блеск смолистый и восковой. В проходящем свете обычно бесцветный или желтоватый.

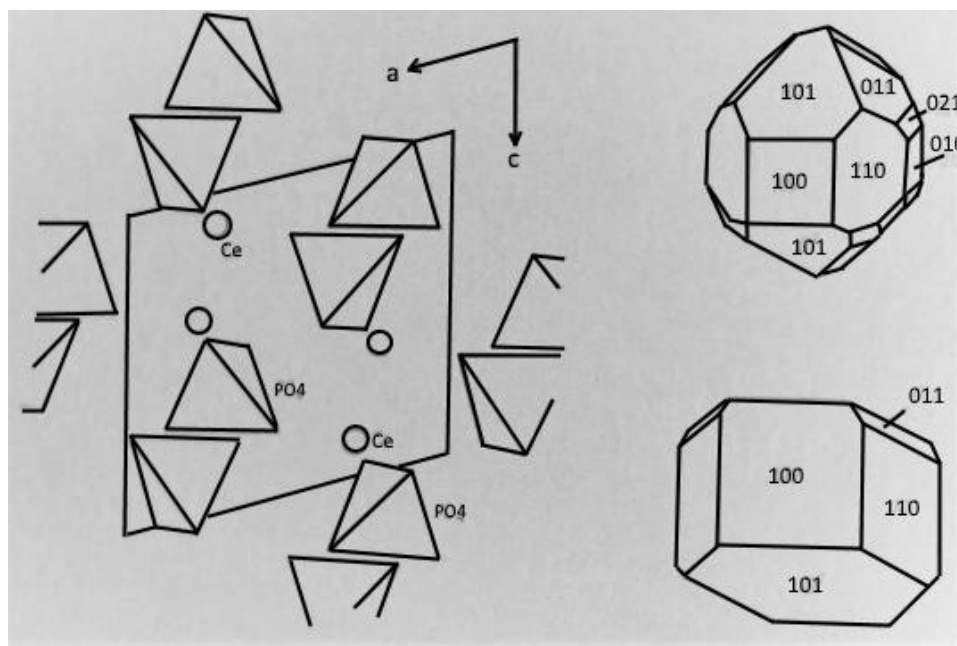
Так же, как и ксенотим, монацит – характерный акцессорный минерал кислых магматических и метаморфических пород. При выветривании метаморфических пород он освобождается и накапливается в россыпях и промышленных масштабах. Относительно крупные кристаллы монацита были обнаружены в пегматитах, генетически связанных с гранитами и сиенитами, в ассоциации с ксенотимом, цирконом, апатитом, колумбитом и другими минералами. Известны его находки в Арендале, в пегматитах Мадагаскара, в Хиттерё и других местах Норвегии, Миассе в Ильменских горах, на территории бывшего СССР, а также россыпи Минас-Жераис в Бразилии и Траванкор в Индии.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ МОНАЦИТА И КСЕНОТИМА

Ксенотим относится к дитетрагонально-дипирамидальному виду симметрии, пространственная группа $I4/amd$. Он изоструктурен с цирконом, поэтому оба минерала имеют одинаковые формы кристаллов. Угол между гранями (100) и (101) равен 48° , а между (211) и (121) – 32° .

Для монацита характерен ромбопризматический вид симметрии, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 6,78 \text{ \AA}$, $b = 6,99 \text{ \AA}$, $c = 6,445 \text{ \AA}$, $\beta = 103^\circ 38'$, $Z = 4$. Обычно образует изометричные или клиновидные кристаллы (Рис. 2) с главными простыми формами: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{-101\}$, $\{011\}$, $\{021\}$, $\{101\}$, $\{-111\}$ и $\{311\}$. Часто сдвойникован по $\{100\}$, иногда встречаются крестообразные двойники.

Рис. 2. Схема структуры и форма кристаллов монацита [Костов, 1971]



С точки зрения кристаллохимической систематики эти минералы относятся к простым фосфатам с изолированными тетраэдрами. Изолированные тетраэдры PO_4 , имеющие расстояния P-O приблизительно от 1,52 до 1,54 \AA , связаны между собой в структурном типе монацита девятивершинниками MeO_9 ($V = 29 - 33 \text{ \AA}^3$, расстояния Me – O = от 2,4 до 2,8 \AA). Эти девятивершинники представляют собой резервуары для изоморфного

ивнедрения актиноидов. В кристаллической структуре монацита все атомы находятся в общем положении, $Z=4$. (Рис. 3а).

Рис. 3а. Структура монацита

Вид в плоскости $\approx [001]$.

Выделена элементарная ячейка.

[Еремин и др., 2017; Уланова и др., 2018]

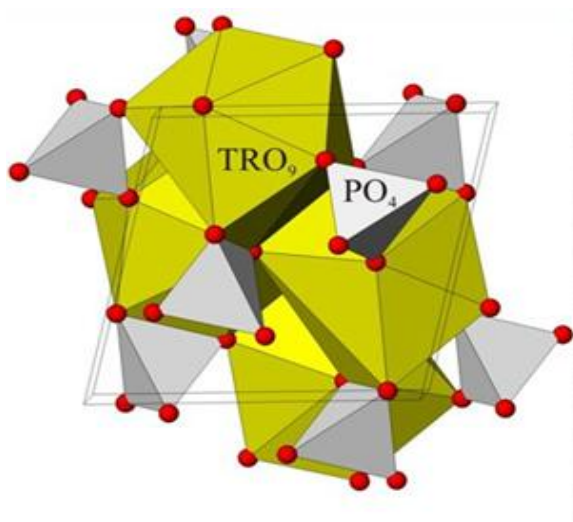
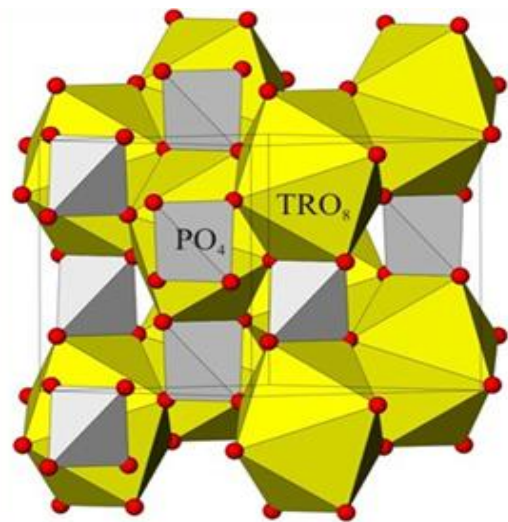


Рис. 3б. Структура ксенотима

Вид в плоскости $\approx [110]$.

Выделена элементарная ячейка.



При уменьшении атомного радиуса редкоземельного элемента структурный тип монацита сменяется структурным типом ксенотима, в котором изолированные тетраэдры PO_4 (расстояния $P - O = 1,54 \text{ \AA}$) связаны между собой додекаэдрами Сиамеса MeO_8 , имеющими существенно меньший объём, чем полиэдры в монаците (от 21 до 24 \AA^3). Все атомы в кристаллической структуре находятся в частных позициях, а межатомные расстояния $Me - O$ представлены в ней двумя сериями: $4 \times Me - O(1)$ и $4 \times Me - O(2)$ от 2,3 до $2,39 \text{ \AA}$. Число формульных единиц Z , как и в структуре монацита, равно 4. (Рис. 3б)

В монаците и ксенотиме присутствуют атомы тория и урана, но, несмотря на это, фосфаты редко находятся в метамиктном состоянии, что и является полезным свойством, позволяющим использовать их для хранения радиоактивных отходов.

МЕТОД КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Современные методы компьютерного моделирования основаны на общем термодинамическом положении, которое гласит, что из всех возможных вариантов положения атома в структуре реализуется именно тот, который отвечает минимуму свободной энергии при данном давлении и температуре. Следовательно, для того, чтобы найти устойчивый вариант кристаллической структуры, нужно минимизировать структурную энергию, также необходимы расчёты физических и термодинамических свойств, которые являются функциями энергии межатомного взаимодействия.

Данная задача решается не только квантово-химическими методами, но и полуэмпирическими (атомистическими) методами структурного моделирования. Квантовая химия твёрдого тела решает эту задачу с помощью поиска минимума энергии взаимодействия всех электронов и ядер в определённой системе. Но нужно учесть тот факт, что внутриатомные взаимодействия между электронами и электронами с ядром гораздо сильнее межатомных взаимодействий, которые отвечают за пространственное размещение атомов в элементарной ячейке. По этой причине сложность расчётов значительно повышается, из чего следует то, что относительно точный результат можно получить только для достаточно простых кристаллических систем. Полуэмпирические же методы не учитывают взаимодействия внутри атома. Таким образом, минимизация энергии межатомного взаимодействия используется для моделирования свойств и структур многих кристаллов.

В современных полуэмпирических расчетах кристаллических структур атомы обычно наделяются эффективными зарядами, отличными от формальных значений. Величины этих зарядов зависят от степени ионности - ковалентности химических связей и могут изменяться от нуля (для ковалентных соединений) до значений формальных валентностей (в случае

ионных кристаллов). Кроме кулоновского взаимодействия всех эффективных зарядов между собой, в короткодействующих потенциалах межатомного взаимодействия учитывается отталкивание электронных оболочек атомов и дисперсионные взаимодействия между атомами. Наибольшее распространение получили парные потенциалы вида:

$$\text{а) Букингема: } V(r) = A \cdot \exp(-r/\rho) - C \cdot r^{-6} + D \cdot r^{-12}, \quad (1)$$

где r – расстояние между двумя атомами (Å), A – предэкспоненциальный множитель для члена, характеризующего межатомное отталкивание (eV), ρ – параметр жесткости связи (Å), C и D – силовые параметры Ван-дер-Ваальсового взаимодействия ($\text{eV} \cdot \text{Å}^6$) и ($\text{eV} \cdot \text{Å}^{12}$), соответственно;

$$\text{б) Морзе: } V(r) = D_M \cdot \left[\exp(-2\alpha(r-r_0)) - 2\exp(-\alpha(r-r_0)) \right]^2 \quad (2)$$

где три варьируемых параметра потенциала D_M (eV), α (Å⁻¹) и r_0 (Å) имеют стартовый физический смысл энергии диссоциации связи между атомами, параметр «мягкости» химической связи и оптимальной длины межатомного контакта, соответственно.

ОПИСАНИЕ РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ

Для решения задач настоящей работы крайне необходимо использовать так называемый «согласованный» набор потенциалов. Это значит, что форма потенциала для изоморфно замещающих друг друга атомов должна быть аналогичная, а параметры общих потенциалов взаимодействия (Р-О и О-О) для всех изучаемых фосфатов должны быть одинаковы. Кроме того, атомы одной валентности должны иметь одинаковый эффективный заряд.

Критический обзор существующих моделей для моделирования различных фосфатов был проведен недавно в работе [Еремин и др., 2017]. В работе отмечено, что кристаллические структуры фосфатов ряда монацита-ксенотима моделировались методом межатомных баланс потенциалов редко и не очень успешно. Так, для воспроизведения физических свойств монацита LaPO_4 в работе [Гречановский и др., 2013] были использованы два набора межатомных потенциалов. Модель потенциалов «Monazite 2», разработанная в работе [Kramer et al, 1991] для алюмофосфатов неплохо воспроизводит термодинамические и упругие свойства монацитов при удовлетворительном согласии структурных параметров. Так, параметр c снова оказался завышенным – расхождение с экспериментальной величиной превысило 3%, а параметры a и b , наоборот, занижены более чем на 1.

Среди согласованных наборов потенциалов, известных в литературе, большое распространение получил набор, разработанный в работе [8]. В этом наборе используется фиксированная степень ионности f всех химических связей (все формальные заряды атомов умножаются на 0,6). В качестве парных потенциалов используется потенциал Морзе (2). Для молекулярно-динамических (МД) расчетов дополнительно используется отталкивающий вклад $D \cdot r^{-12}$ потенциала Букингема (1), что не позволяет атомам сближаться на недопустимо близкое расстояние в процессе МД-эксперимента. В [Pedone et al, 2006] показано, что предложенная модель успешно воспроизводит структурные и механические свойства достаточно широкого круга частично

ионных соединений (оксиды и силикаты, в которых заряды атомов существенны, но сильно меньше их формальных валентностей). Наличие потенциалов O-O, P-O позволяет, в принципе, использовать этот набор как возможной прототип для решения расчетных задач настоящей работы. Однако непосредственное применение данного набора для моделирования монацитов приводит к весьма посредственным результатам. Так, параметр c элементарной ячейки $GdPO_4$ превысил экспериментально измеренную величину на 17% при 3% расхождении угла моноклинности β . Крайне заниженными и физическими неоправданными оказались и упругие характеристики. Причиной такого неудачного предсказания кристаллических структур по модели [Pedone et al, 2006] является то обстоятельство, что степень ионности ($f=0.6$) для связи P-O сильно завышена. Таким образом, для улучшения согласия экспериментальных и модельных физических характеристик монацитов, очевидно, необходимо провести существенную корректировку величин зарядов на атомах. Это вынудило авторов [Ерёмин и др., 2017] существенным образом переработать модель [Pedone et al, 2006], обратив особое внимание на заряды атомов.

Опыт многочисленных исследователей показывает, что все модели без исключения оказываются исключительно зависимыми от разумности выбора физически обоснованной зарядовой модели. Информацию о величинах зарядов атомов в кристалле можно получить, например, из *ab-initio* расчетов конечных кластеров [Catlow and Stoneham, 1993]. Существует также большое число косвенных методов оценки эффективных зарядов атомов в кристаллах, использующих измерение самых различных физических свойств кристаллов [Урусов, 1975; Catlow and Stoneham, 1973]. Проведенный анализ многочисленной прямой и косвенной информации позволяет утверждать, что заряд фосфора в кислородных соединениях не может быть выше, чем $+1.5e$. Степень ионности f связи A-B в кристалле можно также быстро оценить по эмпирическим формулам Полинга, Урусова или Филлипса [Ерёмин и др., 2017].

Еремина, 2018]. При подстановке соответствующих значений в эти формулы можно оценить заряд фосфора в монаците в интервале от +1.0 до +1.5e, а TR – в интервале от +1.5 до +2.1e. Поэтому в разработанной в [Еремин и др., 2017] модели величины зарядов были понижены до следующих величин: $q(\text{TR}) = 1.6 e_0$, $q(\text{P}) = 1.2 e_0$. В этом случае из условия электронейтральности элементарной ячейки $q(\text{O}) = -\frac{1}{4}(q(\text{P}) + q(\text{TR})) = -0.7 e_0$. Параметры D_M , α и r_0 всех потенциалов Морзе (TR-O, O-O и P-O) оптимизировались с привлечением 22 экспериментальных структурных значений уже с этими значениями атомных зарядов. Как показано в работе [Еремин и др., 2017] набор обеспечивает одновременно отличное описание кристаллических структур монацитов и с хорошей точностью воспроизводит упругие и термодинамические свойства кристаллов. В этой связи он был использован и для решения задач настоящей работы. Значения параметров потенциала приведены в таблице 1.

(Таблица 1) Параметры межатомных потенциалов из [Еремин и др., 2017] использованных в настоящей работе.

Заряды на атомах: $q(\text{Me}) = 1.6 e_0$, $q(\text{P}) = 1.2 e_0$, $q(\text{O}) = -0.7 e_0$.					
Потенциал	Взаимодействие	D_M , eV	α , \AA^{-2}	r_0 , \AA	R_{max} , \AA
Морзе	O-O	0.018716	1.374805	3.645169	15.0
	P-O	0.446152	3.263861	1.609157	15.0
	La-O	0.099973	3.456018	2.662300	15.0
	Ce-O	0.117341	3.335213	2.631052	15.0
	Pr-O	0.133622	3.278962	2.607182	15.0
	Nd-O	0.173034	3.563096	2.562213	15.0
	Sm-O	0.190876	3.737843	2.518803	15.0
	Eu-O	0.193661	3.399594	2.518195	15.0
	Gd-O	0.198682	3.172605	2.515892	15.0

	Pu-O	0.119590	3.701095	2.596788	15.0
	Y-O	0.318939	1.908249	2.540487	15.0
	Tb-O	0.231571	2.008679	2.572061	15.0
	Dy-O	0.306464	1.898378	2.552877	15.0
	Ho-O	0.356088	1.837013	2.539438	15.0
	Er-O	0.402338	1.792183	2.526532	15.0
	Tm-O	0.441546	1.758439	2.517015	15.0
	Yb-O	0.472769	1.729378	2.509278	15.0
	Lu-O	0.505421	1.700125	2.501459	15.0

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ

При использовании набора потенциалов межатомного взаимодействия, проведено предсказание кристаллических структур и некоторых свойств «виртуальных» монацитов ряда Tb-Lu (Таблица 2 и рис. 4) и ксенотимов ряда La-Gd (Таблица 3 и рис. 5), не реализующихся в природных условиях. Также определены структурные, упругие характеристики и термодинамические свойства данных соединений.

Таблица 2. «Виртуальные» монациты Tb-Lu

Параметры	Монацит		
	Tb ₄ P ₄ O ₁₆	Dy ₄ P ₄ O ₁₆	Ho ₄ P ₄ O ₁₆
Объём	270.71	266.02	262.32
a, Å	6.5328	6.4867	6.4498
b, Å	6.7586	6.7253	6.6963
c, Å	6.3135	6.2698	6.2389
β, °	103.80	103.44	103.22
TR x	0.2743	0.2734	0.2727
y	0.1561	0.1575	0.1581
z	0.1007	0.1039	0.1057
P x	0.3010	0.3011	0.3010
y	0.1636	0.1648	0.1654
z	0.6148	0.6163	0.6173
O1 x	0.2525	0.2516	0.2512
y	0.0043	0.0043	0.0042
z	0.4369	0.4392	0.4404
O2 x	0.3868	0.3858	0.3852
y	0.3382	0.3393	0.3402
z	0.5067	0.5052	0.5050
O3 x	0.4779	0.4806	0.4821
y	0.1095	0.1126	0.1143
z	0.8129	0.8132	0.8137
O4 x	0.1201	0.1200	0.1195
y	0.2120	0.2136	0.2144
z	0.7196	0.7226	0.7245
Энтропия (Дж/моль*К) (T=298K)	239.89	235.40	232.71
Свободная энергия, эВ	-72.84	-74.73	-76.05
Модуль Юнга, ГПа			
x	132.6	139.5	142.7
y	179.1	193.5	201.9
z	152.4	162.6	167.7

v S-волн (км/с)	2.85	2.86601	2.86767
v P-волн (км/с)	5.24	5.31585	5.34834

Таблица 2. «Виртуальные» монациты Tb-Lu (продолжение)

Параметры	Монацит			
	$\text{Er}_4\text{P}_4\text{O}_{16}$	$\text{Tm}_4\text{P}_4\text{O}_{16}$	$\text{Yb}_4\text{P}_4\text{O}_{16}$	$\text{Lu}_4\text{P}_4\text{O}_{16}$
Объём	258.81	255.98	253.46	250.77
a, Å	6.4144	6.3848	6.3586	6.3303
b, Å	6.6686	6.6462	6.6254	6.6028
c, Å	6.2101	6.1866	6.1666	6.1456
β , °	103.0168	102.8217	102.6742	102.5127
TR x	0.2720	0.2714	0.2709	0.2703
y	0.1586	0.1590	0.1592	0.1594
z	0.1072	0.1085	0.1095	0.1104
P x	0.3009	0.3007	0.3005	0.3002
y	0.1658	0.1661	0.1663	0.1664
z	0.6183	0.6193	0.6200	0.6209
O1 x	0.2509	0.2506	0.2504	0.2502
y	0.0041	0.0039	0.0038	0.0036
z	0.4415	0.4424	0.4431	0.4438
O2 x	0.3846	0.3841	0.3837	0.3832
y	0.3411	0.3419	0.3426	0.3434
z	0.5051	0.5054	0.5059	0.5066
O3 x	0.4834	0.4844	0.4851	0.4858
y	0.1157	0.1168	0.1176	0.1184
z	0.8143	0.8148	0.8152	0.8158
O4 x	0.1188	0.1181	0.1174	0.1165
y	0.2150	0.2154	0.2157	0.2158
z	0.7262	0.7277	0.7289	0.7301
Энтропия (Дж/моль*к) (T=298K)	230.16	228.02	226.90	225.46
Свободная энергия, эВ	-77.31	-78.39	-79.30	-80.27
Модуль Юнга, ГПа				
x	145.1	146.5	146.7	146.3
y	209.9	216.5	221.1	225.6
z	171.9	174.7	176.2	177.3
v S-волн (км/с)	2.86865	2.86939	2.84962	2.83905
v P-волн (км/с)	5.37712	5.40159	5.38371	5.38475

Таблица 3. «Виртуальные» ксенотимы La-Gd

Параметры	Ксенотим			
	La ₂ P ₂ O ₈	Ce ₂ P ₂ O ₈	Pr ₂ P ₂ O ₈	Nd ₂ P ₂ O ₈
Объём	338.02	330.61	325.87	323.27
a, Å	7.3014	7.2495	7.2161	7.2002
c, Å	6.3407	6.2907	6.2581	6.2355
P z	0.5	0.5	0.5	0.5
O y	0.3264	0.3316	0.3310	0.3308
O z	0.8850	0.9036	0.9046	0.9054
Энтропия (Дж/моль*к) (T=298K)	55.69	55.24	54.74	52.37
Свободная энергия, эВ	-17.16	-17.31	-17.43	-17.65
Модуль Юнга x,y z	247.8 222.2	253.9 225.2	260.4 228.6	292.4 246.5
v S-волн (км/с)	2.73836	2.80007	2.84490	2.93541
v P-волн (км/с)	6.28407	6.29126	6.32891	6.69036

Таблица 3. «Виртуальные» ксенотимы La-Gd (продолжение)

Параметры	Ксенотим		
	Sm ₂ P ₂ O ₈	Eu ₂ P ₂ O ₈	Gd ₂ P ₂ O ₈
Объём	315.26	311.23	307.75
a, Å	7.1430	7.1114	7.0838
c, Å	6.1789	6.1542	6.1329
P z	0.5	0.5	0.5
O y	0.3300	0.3294	0.3289
O z	0.9073	0.9080	0.9086
Энтропия (Дж/моль*к) (T=298K)	50.95	52.14	53.10
Свободная энергия, эВ	-17.81	-17.86	-17.92
Модуль Юнга, ГПа x,y z	316.5 258.6	300.9 250.5	290.2 244.9
v S-волн (км/с)	3.02216	2.99306	2.94829
v P-волн (км/с)	6.82894	6.56757	6.34005

Рис. 4. Кристаллическая структура «виртуального» монацита $\text{Lu}_4\text{P}_4\text{O}_{16}$

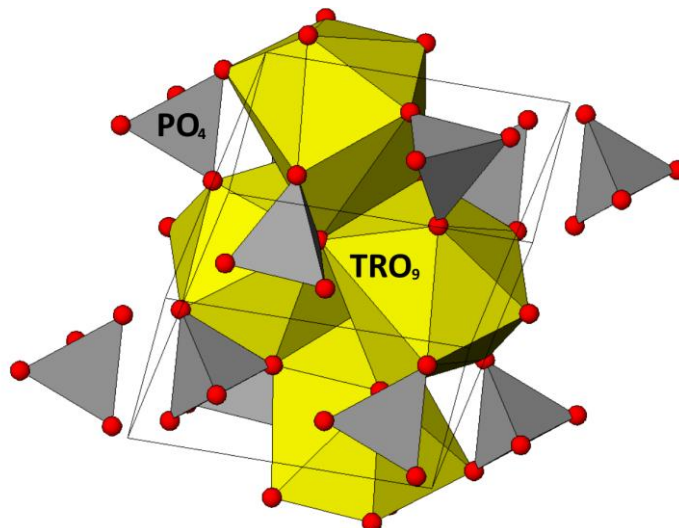
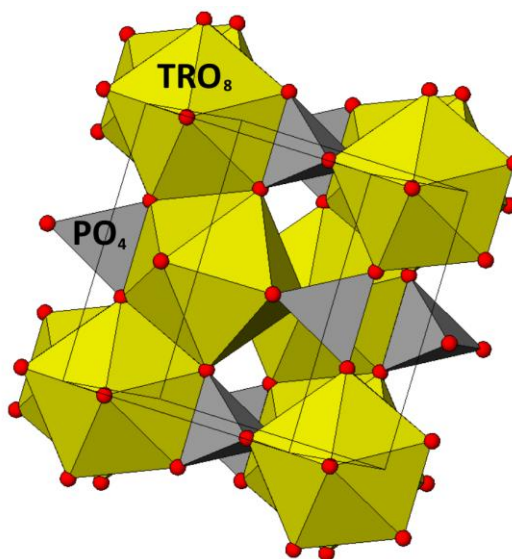


Рис. 5. Кристаллическая структура «виртуального» ксенотима $\text{La}_2\text{P}_2\text{O}_8$



ТЕРМОДИНАМИКА «ВИРТУАЛЬНЫХ» РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФОСФАТОВ

На представленных графиках можно видеть значения энтропии для монацитов (рис. 6) и ксенотимов (рис. 7) при стандартной температуре и изменении температуры на 100 К.

Для сравнения на графиках приведены экспериментальные значения энтропии при стандартной температуре для уже существующих ксенотимов LuPO_4 , YPO_4 , TbPO_4 и монацита PuPO_4 .

Рис. 6. Энтропия «виртуальных» монацитов в сравнении с экспериментальными величинами



Рис. 7. Энтропия «виртуальных» ксенотимов в сравнении с экспериментальными величинами

1

• TbPO₄

• LuPO₄

• YPO₄

ВЫВОДЫ

- 1) С использованием модели межатомных потенциалов из [Еремин и др., 2017; Уланова и др., 2018] было проведено моделирование не реализующихся в природных условиях монацитов ряда Tb-Lu и ксенотимов ряда La-Gd; предсказаны их структурные, упругие и термодинамические свойства;
- 2) Предсказанные структурные параметры этих соединений не противоречат кристаллохимическим данным об изменениях размеров элементов редкоземельного ряда;
- 3) Показано, что термодинамические свойства этих виртуальных соединений (S_{298}) существенно отличаются от соответствующих значений существующих минералов. Этот факт демонстрирует необходимость использования данных настоящей работы в энергетических расчётах дефектов в этих классах соединений.

ЛИТЕРАТУРА

Гречановский А.Е., Еремин Н.Н., Урусов В.С. Радиационная устойчивость LaPO_4 (структура монацита) и YbPO_4 (структура циркона) по данным компьютерного моделирования. Физика твердого тела, 2013, Т. 55, № 9, стр. 1813.

Еремин Н.Н., Уланова А.С., Марченко Е.И. (2017) Разработка модели межатомных потенциалов и атомистическое моделирование кристаллических структур монацитов легких редкоземельных элементов // Вестник филиала МГУ в городе Душанбе, Т. 1, № 3, стр. 95-108.

Еремин Н.Н., Еремина Т.А. (2018) Неорганическая кристаллохимия. Книга 1. М.: Книжный дом Университет (КДУ), ISBN 978-5-91304-763-2, стр. 394

Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971, стр. 455-456

Уланова А.С., Марченко Е.И., Еремин Н.Н. (2018) Разработка библиотеки межатомных потенциалов для структурного моделирования монацитов и ксенотимов переменного состава // сборник тезисов докладов IX Всероссийской конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования", Екатеринбург, стр. 188-190

Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975, стр. 334

Catlow C.R.A., Gale J.D., Grimes R.W. Recent computational studies in solid state chemistry. J. Solid State Chem., 1993, V. 106, p. 13.

Catlow C.R.A., Stoneham A.M. Ionicity in solids // J. Phys. C., 1983, V. 16, p. 4321.

Kramer G.J., Farragher N.P., van Beest B.W.H., van Santen R.A. Interatomic force fields for silicas, aluminophosphates, and zeolites: Derivation based on ab initio calculations. Phys. Rev., 1991, B 43, p. 5068.

Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C., Cormack A.N., Segre U. A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses. J. Phys. Chem. B, 2006, V. 110, p. 11780.