

УДК 541.6:549.731.15

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА ПРИМЕСЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ В БЛАГОРОДНОЙ ШПИНЕЛИ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2003 г. Член-корреспондент РАН С. Л. Вотяков, А. В. Поротников, Ю. В. Шапова, Э. И. Юрьева, А. Л. Ивановский

Поступило 24.07.2003 г.

В последние годы неэмпирические квантово-химические методы расчетов электронного строения и спектроскопических параметров минералов получают все более широкое применение в решении проблем теоретической кристаллохимии минералов (см., например, [1]). При расчетах минералов, имеющих сложный переменный состав, обычно используют упрощенные структурные модели, не учитывающие локальных эффектов структурной релаксации вокруг примесей замещения или внедрения. Однако такие нарушения ближнего порядка, в частности в оксидных минералах, могут весьма существенно искажать кислородную подрешетку, приводя к деформации координационных полиэдров. В свою очередь эти искажения влияют на характеристики оптических, рентгено-электронных и мёссбауэровских спектров минералов.

В шпинелях ионы кислорода смещены из идеальных позиций плотнейшей кубической упаковки в ГЦК-структуре, что приводит к увеличению расстояний металл–кислород в тетраэдрических позициях и к тригональному искажению октаэдрических позиций. При этом положение ионов кислорода определяется кислородным параметром u [2], который является, наряду с постоянной решетки и параметром катионного распределения по тетраэдрам и октаэдрам структуры, важнейшей характеристикой минерала со структурой шпинели. Очевидно, что для природных шпинелей сложного состава экспериментально методами рентгенографии могут быть определены лишь некоторые

усредненные значения межатомных расстояний и кислородного параметра, в то время как величины локальных смещений кислородных атомов зависят от типа химической связи, от сорта и электронного строения катионов в тетра- и октапозициях структуры на уровне ближнего порядка.

Локальные значения параметров ближнего порядка, в том числе для примесей замещения, могут быть рассчитаны теоретически путем решения задачи минимизации общей энергии структуры, а в квантово-химических вычислениях – ее некоторого модельного фрагмента или кластера.

Целью настоящей работы было определение структуры ближайшего окружения собственных (Al) и примесных (Fe и Cr) октаэдрически координированных трехвалентных катионов в благородной шпинели и анализ их электронного строения с учетом искажений кислородной подрешетки минерала.

Атомная структура ближнего порядка. Для определения равновесной структуры использовалась программа GAMESS [3], реализующая процедуру минимизации полной энергии кластера; расчеты выполнялись на базе многопроцессорной вычислительной системы МВС-1000 Института математики и механики УрО РАН. Вычисления проводились неограниченным методом Хартри–Фока с использованием атомного базиса STO-3G (см., например, [4]) без обменно-корреляционных потенциалов. Решетку шпинели в предположении нормального распределения катионов по тетра- и октапозициям структуры моделировали 51-атомным кластером $[{}^{\text{VI}}\text{Me}_{\text{центр}}{}^{\text{IV}}\text{Mg}_6{}^{\text{VI}}\text{Al}_6\text{O}_{38}]^{43-}$, в центре которого располагался октаэдр ${}^{\text{VI}}\text{Me}_{\text{центр}}\text{O}_6$ (где $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$ – атом № 1 на рис. 1) в окружении шести тетраэдров ${}^{\text{IV}}\text{MgO}_4$ и шести октаэдров ${}^{\text{VI}}\text{AlO}_6$. Поиск минимума полной энергии кластера осуществлялся при варьировании координат шести анионов кислорода $\text{O}_{\text{ц}}$ центрального октаэдра (атомы № 2–7 на рис. 1); позиции всех остальных атомов кластера полагались неизменными. В качестве стартовых при расчетах использовались расстояния катион–кислород 2.02 Å

Институт геологии и геохимии
им. акад. А.Н. Заварицкого
Уральского отделения Российской Академии наук,
Екатеринбург
Уральский государственный технический
университет, Екатеринбург
Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской Академии наук,
Екатеринбург

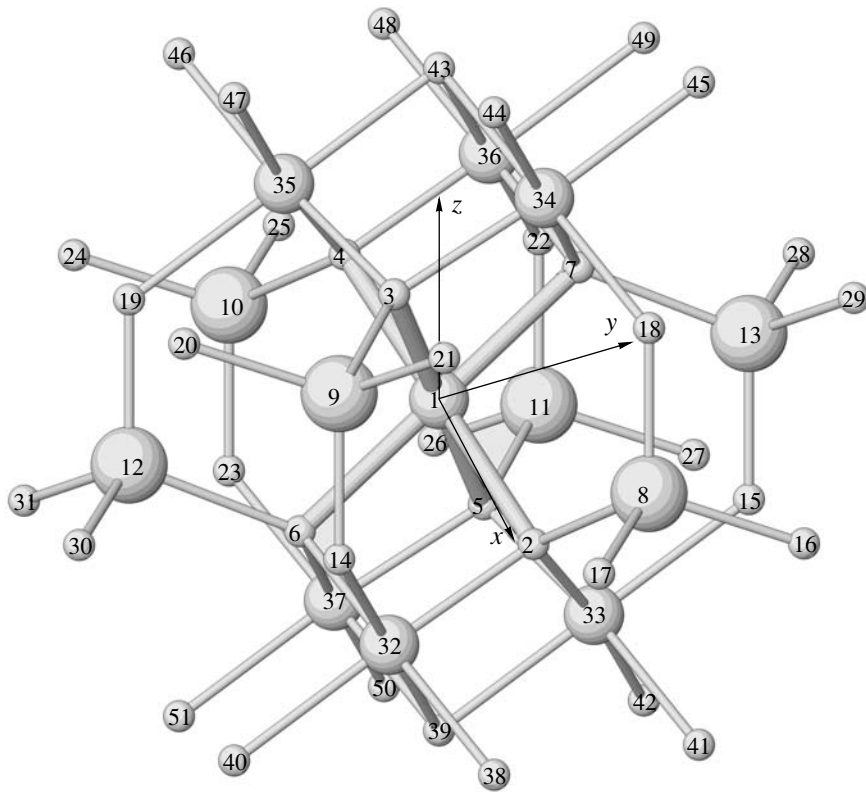


Рис. 1. Расчетный кластер – 51-атомный фрагмент структуры шпинели $[^{VI}Me_{\text{центр}}^{IV}Mg_6^{VI}Al_6O_{38}]^{43-}$. Атом № 1 – $^{VI}Me_{\text{центр}} = Al, Fe$ или Cr ; атомы № 8–13 – ^{IV}Mg ; атомы № 32–37 – ^{VI}Al ; атомы № 2–7, 14–31 и 38–51 – O .

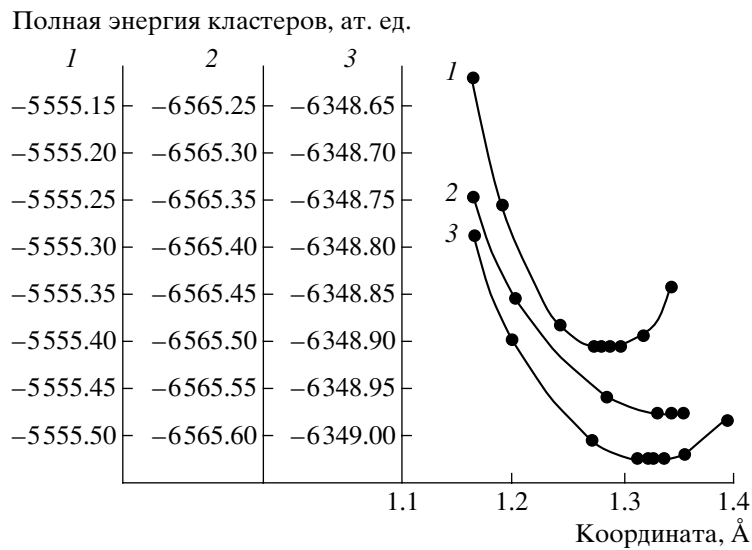


Рис. 2. Конфигурационные кривые кластеров $[^{VI}Me_{\text{центр}}^{IV}Mg_6^{VI}Al_6O_{38}]^{43-}$, где $^{VI}Me_{\text{центр}} = Al$ (1), Fe (2) и Cr (3) в процессе оптимизации структуры ближнего порядка (при изменении координаты y атома кислорода № 7).

в октаэдрах и 1.75 Å в тетраэдрах, что соответствует плотнейшей кубической упаковке ионов кислорода в идеальной ГЦК-структуре шпинели с постоянной решетки 8.08 Å.

Минимум полной энергии кластеров $[^{VI}Me_{\text{центр}}^{IV}Mg_6^{VI}Al_6O_{38}]^{43-}$ достигается при суще-

ственном сдвиге ионов кислорода первой координационной сферы центрального катиона относительно исходной структуры. На рис. 2 показаны конфигурационные кривые кластеров, иллюстрирующие процедуру оптимизации ближнего порядка при изменении позиции одного из шести

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные параметры структуры ближнего порядка октаэдрически координированных катионов в благородной шпинели

| Параметр структуры ближнего порядка | Октаэдрически координированный катион | | | | | |
|--|---------------------------------------|---------------------|----------------|---------------------|--------|-------------|
| | алюминий | | окисное железо | | хром | |
| | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент |
| Расстояние (${}^{\text{VI}}\text{Me}_{\text{центр}}-\text{O}_{\text{ц}}$), Å | 1.93 | 1.909 [5], 1.91 [6] | 2.00 | 2.020 [5], 2.00 [6] | 1.97 | – |
| Угол ($\text{O}_{\text{ц}}-{}^{\text{VI}}\text{Me}_{\text{центр}}-\text{O}_{\text{ц}}$), град. | 80.5 | | 79.8 | | 79.9 | |
| Расстояние (${}^{\text{IV}}\text{Mg}-\text{O}_{\text{ц}}$), Å | 1.99 | 1.96 [6] | 1.97 | 1.96 [6] | 1.98 | 1.96 [6] |
| Угол отклонения связи ${}^{\text{IV}}\text{Mg}-\text{O}_{\text{ц}}$, град. | 1.22 | | 3.25 | | 2.55 | |
| Кислородный параметр u | 0.2638 | 0.2624 [9] | 0.2618 | 0.2615 [9] | 0.2626 | 0.2612 [9] |

атомов $\text{O}_{\text{ц}}$; в табл. 1 приведены параметры ближнего порядка шпинели, отвечающие равновесным конфигурациям. При оптимизации значения межатомных расстояний ${}^{\text{VI}}\text{Me}_{\text{центр}}-\text{O}_{\text{ц}}$ изменяются, оставаясь равными между собой для всех шести атомов $\text{O}_{\text{ц}}$; центральный октаэдр испытывает тригональное искажение. Равновесные расстояния ${}^{\text{VI}}\text{Me}_{\text{центр}}-\text{O}_{\text{ц}}$ составляют 1.93, 2.00 и 1.97 Å для кластеров с алюминием, окисным железом и хромом соответственно. Эти значения удовлетворительно согласуются с рентгенографическими данными для природных шпинелей [5, 6], что свидетельствует о корректности использованной расчетной процедуры. Степень отклонения от кубической симметрии ближайшего кислородного окружения можно охарактеризовать величиной угла $\text{O}_{\text{ц}}-{}^{\text{VI}}\text{Me}_{\text{центр}}-\text{O}_{\text{ц}}$ между двумя атомами кислорода, симметричными относительно тригональной оси октаэдра. Из табл. 1 видно, что наиболее сильные искажения симметрии характерны для примесного иона окисного железа, наименее заметные – для собственного иона алюминия. Очевидно, что эти искажения необходимо учитывать при моделировании спектроскопических параметров типичных для природных шпинелей примесей окисного железа и хрома [7].

Изменение позиций атомов $\text{O}_{\text{ц}}$ при фиксированном положении граничных атомов кислорода кластеров приводит к тому, что в периферических тетраэдрах ${}^{\text{IV}}\text{MgO}_4$ оптимизируется длина только одной из четырех межатомных связей ${}^{\text{IV}}\text{Mg}-\text{O}$, а именно связь ${}^{\text{IV}}\text{Mg}-\text{O}_{\text{ц}}$. Определенные таким образом равновесные расстояния ${}^{\text{IV}}\text{Mg}-\text{O}_{\text{ц}}$ составляют 1.99, 1.97 и 1.98 Å для кластеров с центральными ионами алюминия, окисного железа и хрома соответственно, что близко к экспериментальному значению 1.96 Å в благородной шпинели [6]. В то же время необходимо отметить, что снижение симметрии тетраэдрических позиций (разность оптимизированного и фиксированных межатомных расстояний ${}^{\text{IV}}\text{Mg}-\text{O}$ в тетраэдрах достигает 0.22–0.24 Å), как и искажения располо-

женных на периферии кластеров октаэдров ${}^{\text{VI}}\text{AlO}_6$, являются следствиями граничных эффектов использованного расчетного приближения и могут приводить к некоторым неожиданным эффектам при определении атомной структуры кластеров. В частности, в рассчитанной равновесной структуре обнаруживается небольшой сдвиг ионов $\text{O}_{\text{ц}}$ с пространственной диагонали соответствующих октантов, вдоль которой должны смещаться кислородные атомы в соответствии с классическими представлениями о строении кислородной подрешетки шпинелей [8]. Указанные смещения, характеризующиеся углом отклонения связи ${}^{\text{IV}}\text{Mg}-\text{O}_{\text{ц}}$ от первоначального направления в тетраэдре, наиболее существенны для кластера, содержащего центральный катион окисного железа (угол отклонения 3.25°), наименее заметны – для кластера с алюминием (угол отклонения 1.22°, см. табл. 1).

Рассчитанные значения межатомных расстояний катион–кислород позволяют оценить локальные значения кислородного параметра u по формуле

$$u = \frac{0.75R - 2 + \sqrt{(33/16)R - 0.5}}{6(R - 1)},$$

где $R = \frac{({}^{\text{IV}}\text{Mg} - \text{O}_{\text{ц}})^2}{({}^{\text{VI}}\text{Me} - \text{O})^2}$. Как видно из табл. 1, для

всех кластеров полученные значения u несколько выше экспериментальных, однако тенденция уменьшения параметра u при замещениях ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rightarrow {}^{\text{VI}}\text{Al}^{3+}$ и ${}^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+} \rightarrow {}^{\text{VI}}\text{Al}^{3+}$ наблюдается как в эксперименте [9], так и в расчете. При этом необходимо помнить, что экспериментальные параметры u являются усредненными характеристиками шпинелей MgAl_2O_4 , MgFe_2O_4 и MgCr_2O_4 , тогда как расчетные значения характеризуют локальный ближний порядок примесей замещения Fe и Cr в MgAl_2O_4 . Кроме того, экспериментальные значения существенно зависят от степени обращения структуры шпинели, которая может быть достаточно высокой: в благородной шпинели она варьирует от 0.03–0.05 до 0.25 (для природных проб), а

в синтетических аналогах может достигать значения 0.39 [5]. В связи с этим нельзя ожидать численного совпадения теоретических и экспериментальных значений кислородного параметра u ; для подобного сопоставления необходимо выполнение специальных расчетов усредненных значений u на основе моделирования ряда неэквивалентных структур с учетом эффектов обращения.

Электронная структура кластеров. Для анализа электронного строения и химической связи собственных и примесных ионов в благородной шпинели использовался неэмпирический кластерный метод X_α дискретного варьирования (см., например, [10]). Расчеты были выполнены для описанных выше оптимизированных структурных фрагментов. Установлено, что валентная полоса шпинели $MgAl_2O_4$ состоит из двух подполос, сформированных преимущественно $2s$ - и $2p$ -состояниями кислородных атомов и отделенных друг от друга энергетическим интервалом 10.4 эВ. Нижняя $2s$ -полоса шириной 2.1 эВ состоит из трех основных пиков, верхний из которых наиболее интенсивный. Верхняя $2p$ -полоса имеет сложную структуру и характеризуется шириной 6.1 эВ. Имеет место небольшое примешивание $3s, 3p$ -состояний ^{VI}Al к валентной полосе, что указывает на частично ковалентный характер химической связи алюминия с кислородом. Заселенности перекрытия орбиталей центрального атома ^{VI}Al с шестью ближайшими атомами кислорода, характеризующие степень ковалентности связи, составляют 0.24 e и 0.35 e для состояний $^{VI}Al3s-O_{II}2p$ и $^{VI}Al3p-O_{II}2p$ соответственно; в идеализированном кластере заселенности перекрытия (и, следовательно, степень ковалентности связи) несколько выше и составляют 0.27 e и 0.41 e . Орбитали ^{IV}Mg практически не участвуют в формировании валентной полосы, лишь очень слабо примешиваясь к наинизшим по энергии состояниям $2s$ - и $2p$ -полос, что свидетельствует о преимущественно ионном связывании $^{IV}Mg-O$. Валентная полоса отделена от нижних вакантных состояний зоны проводимости, сформированных $^{VI}Al3s$ -орбиталями, энергетической щелью 8.7 эВ. Величина последней весьма чувствительна к особенностям ближнего порядка катионов ^{VI}Al ; в исходном идеализированном фрагменте она составляет 7.2 эВ. Экспериментально определенные значения энергий оптических переходов вблизи края поглощения в благородной шпинели по данным [11] составляют 7.8, 8.9, 11.0 эВ. Полученная нами величина энергии межзонного поглощения шпинели согласуется с экспериментально определенной энергией второго пика в спектре; пик 7.8 эВ, согласно [11], связан с экситонным поглощением. Отметим, что в целом наши данные о строении валентной полосы согласуются с результатами расчетов неэмпирическим самосогласованным методом

ортогонализованной линейной комбинации атомных орбиталей [12]; в то же время полученная нами величина E_g значительно ближе к экспериментальной, чем значение 5.8 эВ по данным [12].

Основные отличия электронного строения оптимизированных кластеров от исходных идеализированных, рассчитанных нами ранее [1], проявляются в электронных состояниях атомов центрального октаэдра. Для кластера $[^{VI}Al^{IV}Mg_6^{VI}Al_6O_{38}]^{43-}$ электронная конфигурация центрального катиона ^{VI}Al меняется от $3s^{0.52}3p^{0.63}$ (в идеализированном кластере) до $3s^{0.41}3p^{0.51}$ (в оптимизированном). Уменьшение заселенностей $^{VI}Al3s, 3p$ -орбиталей указывает на снижение их степени гибридизации с кислородом, что проявляется также в отмеченном выше снижении заселенностей перекрытия $^{VI}Al3s-O_{II}2p$ и $^{VI}Al3p-O_{II}2p$ и связано с уменьшением ковалентной составляющей связи. Аналогично электронная конфигурация ионов окисного железа изменяется от $3d^{5.77}4s^{0.29}4p^{0.32}$ (для идеализированного кластера) до $3d^{5.73}4s^{0.27}4p^{0.27}$ (для оптимизированного); при этом нескомпенсированный магнитный момент иона окисного железа увеличивается на 0.03 μ_B (4.16 μ_B в идеализированном, 4.19 μ_B в оптимизированном фрагменте). Структура $3d$ -полосы окисного железа в результате оптимизации усложняется за счет снижения симметрии ближайшего кислородного окружения. Расщепление вакантных $3d$ -состояний в идеализированном кластере составляет 1.8 эВ, в оптимизированном 2.00 эВ. Электронная конфигурация ионов хрома меняется от $3d^{3.94}4s^{0.21}4p^{0.21}$ (для идеализированного кластера) до $3d^{3.89}4s^{0.17}4p^{0.14}$ (для оптимизированного); его нескомпенсированный магнитный момент остается неизменным (2.94 μ_B).

Эффективные заряды атомов и пространственное распределение электронной плотности. В табл. 2 приведены значения эффективных зарядов ионов, рассчитанные пространственным интегрированием электронной плотности кластеров по методике [13], а также величины степени ионности ϵ химической связи центрального катиона с кислородом, определяемые как отношение эффективного заряда к формальной валентности катиона. Степень ионности связи $^{VI}Al-O$ в равновесной оптимизированной структуре благородной шпинели ($\epsilon = 0.72$) значительно выше, чем для примесных катионов ^{VI}Fe ($\epsilon = 0.53$) и ^{VI}Cr ($\epsilon = 0.55$), что согласуется с нашими данными для идеализированных структур [1]. Видно, что во всех кластерах при оптимизации структуры с уменьшением межатомных расстояний значения эффективных зарядов возрастают как для центральных, так и для периферийных катионов; при этом степень ионности связи катионов с окружающими кислородами повышается. Этот результат полностью согласуется с

Таблица 2. Значения эффективных зарядов ионов (q , ед.зар.эл.) и степени ионности химической связи (ϵ) по данным расчета различных кластеров

| Ион | $[\text{Al}_{\text{центр}}\text{Mg}_6\text{Al}_6\text{O}_{38}]^{43-}$ | | $[\text{Fe}_{\text{центр}}\text{Mg}_6\text{Al}_6\text{O}_{38}]^{43-}$ | | $[\text{Cr}_{\text{центр}}\text{Mg}_6\text{Al}_6\text{O}_{38}]^{43-}$ | |
|--|---|---------------------------------|---|---------------------------------|---|---------------------------------|
| | I | II | I | II | I | II |
| $^{\text{VI}}\text{Al}_{\text{центр}}$ | $q = 1.98$ $\epsilon = 0.66$ | $q = 2.16$ $\epsilon = 0.72$ | – | – | – | – |
| $^{\text{VI}}\text{Fe}_{\text{центр}}$ | – | – | $q = 1.53$ $\epsilon = 0.51$ | $q = 1.58$ $\epsilon = 0.53$ | – | – |
| $^{\text{VI}}\text{Cr}_{\text{центр}}$ | – | – | – | – | $q = 1.60$ $\epsilon = 0.53$ | $q = 1.66$ $\epsilon = 0.55$ |
| O | $q = -1.32$ | -1.40 | -1.25 | -1.27 | -1.23 | -1.29 |
| $^{\text{IV}}\text{Mg}$ | $q = 1.32$ | 1.33 | 1.31 | 1.35 | 1.32 | 1.36 |
| $^{\text{VI}}\text{Al}$ | $q = 2.07$ | 2.16 | 2.07 | 2.13 | 2.07 | 2.13 |

Примечание: I – по данным расчета идеализированного кластера, II – по данным расчета оптимизированного кластера.

известным фактом уменьшения валентности связи с ростом ее длины [2]. В то же время установлено, что значения интегральных зарядов чувствительны и к степени деформации кислородного октаэдра, увеличиваясь с ростом последней. Полученные в данной работе корректировки для значений зарядов катионов и анионов необходимо учитывать в основанных на них оценках степени стехиометричности природных шпинелей [1].

Оптимизация структуры ближнего порядка вызывает изменения пространственного распределения электронной плотности в кластерах.

Дифференциальные карты электронной плотности ($\Delta\rho$), представляющие разность электронных плотностей кластера и составляющих его свободных ионов, наглядно иллюстрируют механизм формирования зарядовых состояний ионов и влияние эффектов релаксации (рис. 3). На примере кластера с центральным ионом алюминия видно, что в межатомном пространстве на линиях катион–кислород имеются области увеличения $\Delta\rho$, что указывает на частично ковалентный характер связей $^{\text{VI}}\text{Me}-\text{O}$. Данный эффект более заметен для катионов окисного железа и хрома по

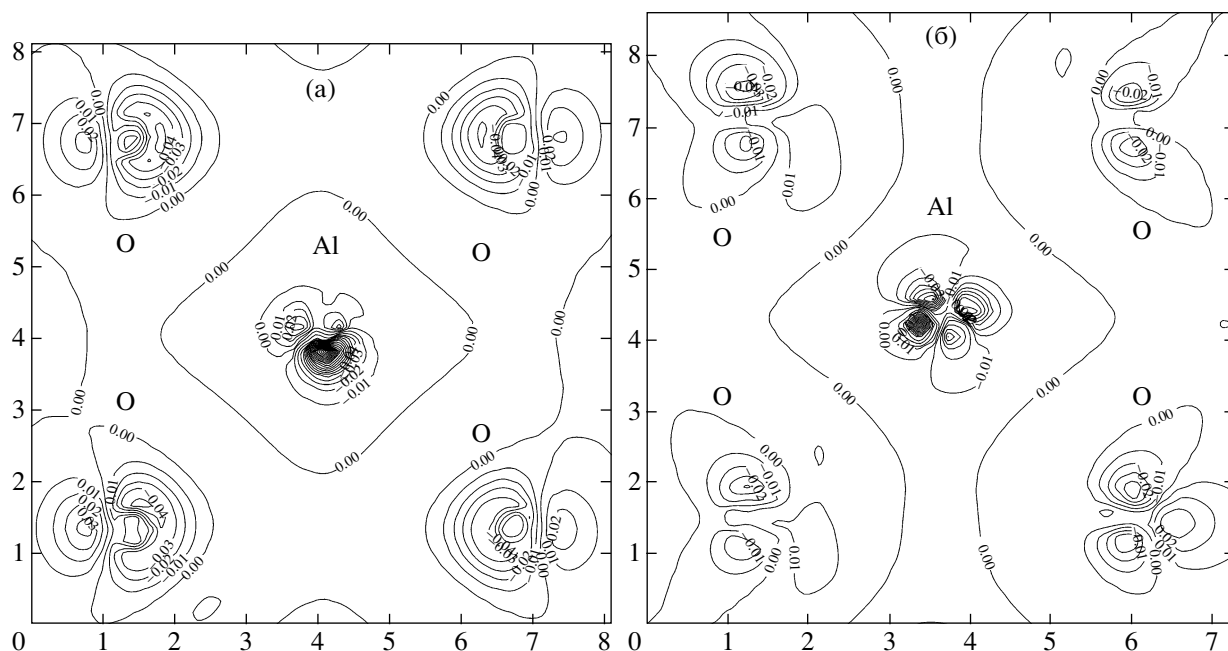


Рис. 3. Дифференциальные карты электронной плотности благородной шпинели вокруг центрального катиона Al в исходном идеализированном (а) и оптимизированном (б) фрагментах $[\text{VI}\text{Me}_{\text{центр}}\text{IV}\text{Mg}_6\text{VI}\text{Al}_6\text{O}_{38}]^{43-}$.

сравнению с алюминием, что согласуется с сделанным выше выводом о более высокой степени ионности связи в последнем случае. Из рис. 3 видно также, что искажение октаэдрического окружения $^{VI}Al_{\text{центр}}$ в оптимизированной структуре кластера $[^{VI}Al_{\text{центр}}^{IV}Mg_6^{VI}Al_6O_{38}]^{43-}$ сопровождается ростом “избыточной” зарядовой плотности ρ на атомах кислорода; одновременно происходит деформация контуров ρ в направлении линий $^{VI}Al_{\text{центр}}-O_{\text{ц}}$, указывая на изменение вклада ковалентной составляющей.

Таким образом, в настоящей работе в рамках кластерной модели установлена структура ближайшего окружения собственных (Al) и примесных (Fe и Cr) октаэдрически координированных катионов в благородной шпинели; показано, что минимум полной энергии кластеров $[^{VI}Me_{\text{центр}}^{IV}Mg_6^{VI}Al_6O_{38}]^{43-}$ (где $^{VI}Me_{\text{центр}} = Al, Fe, Cr$) достигается при существенном сдвиге ионов кислорода первой координационной сферы центрального катиона ^{VI}Me относительно исходной идеализированной структуры, причем величина сдвига зависит от типа катиона. Рассчитанные значения параметров ближнего порядка катионов Al, Fe, Cr в релаксированной структуре, в том числе кислородного параметра шпинели, находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Выполнен сравнительный анализ электронного строения катионов алюминия, окисного железа и хрома в октапозициях шпинели без и с учетом искажений кислородной подрешетки минерала. Проанализированы изменения эффективных зарядов атомов и пространственного распределения электронной плотности кластеров при структурной релаксации.

Авторы благодарны С.В. Шарфу (ИММ УрО РАН) за помощь при адаптации программы GAMESS к конфигурации многопроцессорной вычислительной системы МВС-1000.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 01-05-65214, 03-05-06156).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вотяков С.Л., Щанова Ю.В., Чащухин И.С. и др.* // ДАН. 2002. Т. 383. № 2. С. 236–240.
2. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 558 с.
3. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.
4. *Davidson E.R., Feller D.* // Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 681–696.
5. *Lucchesi S., Amoriello M., Della Giusta A.* // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. P. 473–482.
6. *Hasen R.M., Jang H.* // Amer. Miner. 1999. V. 84. P. 1956–1960.
7. *Щанова Ю.В., Юрьева Э.И., Рыжков М.В. и др.* Квантово-химические расчеты в минералогии: моделирование электронного строения и параметров мёссбауэровских спектров. Миасс: Изд-во Ин-та минералогии, 2000. 90 с.
8. *O'Neill H.S., Navrotsky A.* // Amer. Miner. 1983. V. 68. P. 181–194.
9. *Hill R.J., Craig J.R., Gibbs G.V.* // Phys. Chem. Min. 1979. V. 4. P. 317–340.
10. *Averill F.V., Ellis D.E.* // Chem. Phys. 1977. V. 59. P. 6412–6418.
11. *Bortz M.L., French R.H., Jones D.J. et al.* // Phys. Scr. 1990. V. 41. P. 537–541.
12. *Mo S.D., Ching W.Y.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 23. P. 16555–16561.
13. *Рыжков М.В.* // ЖСХ. 1998. Т. 39. № 6. С. 1134–1140.