

Р. М. МИНЕЕВА

ПОТЕНЦИАЛЫ СТРУКТУРНО-НЕЭКВИВАЛЕНТНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ
В ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ СИЛИКАТАХ. РАСЧЕТ КУЛОНОВСКИХ
ПОТЕНЦИАЛОВ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 19 IV 1972)

Одна из первых попыток в теоретическом решении вопроса о распределении атомов по структурно-неэквивалентным позициям была предпринята Бернсом (¹), использовавшим для этой цели теорию кристаллического поля. Бернс предположил, что парамагнитный ион (ион с незаполненной электронной оболочкой, в силу этой особенности приобретающий дополнительную энергию за счет связи с решеткой, — так называемую энергию стабилизации) в структуре с несколькими неэквивалентными позициями должен входить в ту из них, в которой его энергия стабилизации больше.

Обычно энергию иона с замкнутыми оболочками в решетке в достаточно хорошем приближении можно представить в виде суммы энергии отталкивания и кулоновских сил:

$$U = e_0 \left[\varphi(R) + \sum_i \frac{e_i}{R_i} \right] = U_0 + U_M, \quad (1)$$

где e_0 — заряд рассматриваемого иона, e_i — заряд i -го иона решетки, находящегося от данного на расстоянии R_i , $\varphi(R)$ — неявная форма потенциала сил отталкивания.

Как следует из (1), $U_M \sim e^2$, т. е. энергия связи иона с решеткой сильно зависит от зарядов ионов, составляющих решетку. Для бинарных соединений с однозарядными ионами и теоретические, и экспериментальные определения приводят к значениям U_M порядка 7–9 эв. Квантово-механические расчеты, выполненные для этих соединений, показывают, что, как правило, энергия отталкивания составляет около 10% полной энергии иона в решетке (²).

Наличие у иона одной или нескольких не полностью занятых оболочек требует включения в выражение энергии взаимодействия такого иона с решеткой дополнительных членов. Потенциал $V = (U_M / e_0)$ в месте расположения электрона (находящегося от ядра на расстоянии r) можно выразить в виде разложения в ряд по степеням r . Чаще всего используется разложение по сферическим гармоникам:

$$V = \sum_{k, n, m} A_n^m r_k^n Y_n^m(\theta_k, \varphi_k) = \sum_{n, m} V_n^m, \quad (2)$$

где $Y_n^m(\theta_k, \varphi_k)$ — нормированные сферические гармоники, а постоянные коэффициенты A_n^m (решеточные суммы) определяются только кристаллографическими параметрами:

$$A_n^m = \sum_i \frac{e_i}{R_i^{n+1}} Y_n^m(\theta_i, \varphi_i). \quad (3)$$

В (2) и (3) индекс k используется для обозначения электронов, принадлежащих рассматриваемому иону, i — для остальных ионов, составляющих решетку.

Величина энергии стабилизации зависит от электронной конфигурации иона, симметрии положения, типа лигандов и их расстояния от центрального иона, координационного числа и ряда других факторов. Однако все эти вариации происходят не в очень широких пределах, и энергия стабилизации составляет обычно 0,5–1 эв, т. е. не более 10% полной энергии связи иона с решеткой. В связи с этим выбор энергии стабили-

зации в качестве критического параметра, определяющего распределение атомов по неэквивалентным позициям, вызывает серьезные сомнения.

Более обоснованным представляется подход Уитакера ⁽³⁾, исследовавшего распределение катионов в амфиболах. В качестве критерия им были выбраны маделунговские потенциалы. Однако следует учесть, что потенциалы структурно-неэквивалентных позиций, занимаемых одинаковыми атомами, очень близки между собой, и для их вычисления требуется высокая точность. Уитакер же рассчитывал потенциалы для индивидуальных позиций при помощи эвеповского метода прямого суммирования, разработанного в машинном варианте Бойнсом и Гафнером ⁽⁴⁾. Несмотря на простоту записи выражения для потенциала в этих расчетах, в методе нужны довольно сложные подготовительные преобразования, не всегда очевидные и однозначные, а поэтому и результаты таких расчетов не вполне надежны.

Как показывают наши вычисления, а также расчеты Хафнера и Раймонда ⁽⁵⁾ для корунда, достаточно точное значение потенциалов можно получить более подходящим методом.

Сущность большинства способов, позволяющих быстро вычислить входящий ряд $\sum_i 1/r_i$, сводится к тому, что потенциал разбивается на две части. Одна часть потенциала получается в результате суммирования по реальной решетке, другая — по обратной. Быстрая сходимость достигается при помощи варьируемого коэффициента, входящего в обе части потенциала. В методе Эвальда, который использовался в наших расчетах, потенциал в точке 0 представляется в виде ⁽²⁾:

$$V(0) = \frac{1}{\pi\Delta} \sum_{h,k,l} S(\vec{h}) \vec{h}^{-2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \vec{h}^2}{K^2}\right) - 2e_0 \frac{K}{\sqrt{\pi}} + \\ + \sum_i \frac{e_i}{r_i} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{Kr_i} e^{-S^2} dS\right], \quad (4)$$

где $\vec{h}$ — вектор обратной решетки, $S(\vec{h})$ — структурный фактор, выраженный в единицах заряда, т. е. $S(\vec{h}) = \sum_s e_s \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_s)$, Δ — объем элементарной ячейки, K — варьируемый параметр; выражение, стоящее в квадратных скобках в третьем члене уравнения (4), представляет собой интеграл вероятности; остальные обозначения те же, что и в предыдущих формулах.

При расчетах парциальных потенциалов для неэквивалентных позиций в порообразующих силикатах, обладающих сложной структурой, выяснилось, что машинное время, необходимое для вычисления сумм по обратной решетке, намного превосходит время, требуемое для вычисления остальных членов в уравнении (4). Поэтому для сокращения расчетного времени коэффициент K выбирался таким образом, чтобы первый член в (4) был заведомо $\leq 1\%$. Правильность вычислений проверялась путем просчета нескольких вариантов с различными значениями K для каждого структурного положения. При K , равных $1/8$ и $1/9$ Å⁻¹, значения потенциала совпали с точностью до 0,01%, машинное время для БЭСМ-4 в этих случаях составляло несколько минут. Контрольные расчеты для структур NaCl и Al₂O₃, у которых значения потенциалов известны из литературы ^(2, 4), оказались в полном соответствии с имеющимися данными.

В качестве объектов исследования нами были взяты порообразующие силикаты, представляющие собой очень удобный материал для выявления связи между структурой и особенностями распределения атомов по кристаллическим позициям. Известно, что в различных группах силикатов — оливинах, пироксенах, амфиболах, слюдах и др., характеризующихся наличием вполне определенного числа неэквивалентных катионных

Таблица 1

Значения кулоновских потенциалов для структурно-неэквивалентных положений в некоторых силикатах

Минерал	Позиция	Расстояние М—О, А	Заселенность позиции, %	Кулоновский потенциал, е/А	Источник кристаллограф. данных
Диопсид	M1	$\left. \begin{array}{l} 2,115 (2\times) \\ 2,065 (2\times) \\ 2,050 (2\times) \end{array} \right\} 2,08 (\pm 0,04)$	Mg	$-1,933 \pm 0,005$	(6)
	M2	$\left. \begin{array}{l} 2,360 (2\times) \\ 2,353 (2\times) \\ 2,561 (2\times) \\ 2,717 (2\times) \end{array} \right\} 2,50 (\pm 0,22)$	Ca	$-1,441 \pm 0,005$	
Гиперстен	M1	$\left. \begin{array}{l} 2,076 \\ 2,178 \\ 2,086 \\ 2,186 \\ 2,106 \\ 2,106 \end{array} \right\} 2,12 (\pm 0,06)$	$\begin{array}{l} 25\text{Mg} \\ 75\text{Fe} \end{array}$	$-1,818 \pm 0,005$	(7)
	M2	$\left. \begin{array}{l} 2,161 \\ 2,130 \\ 1,997 \\ 2,035 \\ 2,576 \\ 2,444 \end{array} \right\} 2,22 (\pm 0,33)$	$\begin{array}{l} 4\text{Ca} \\ 96\text{Fe} \end{array}$	$-1,646 \pm 0,005$	
Форстерит	M1	$\left. \begin{array}{l} 2,075 (2\times) \\ 2,142 (2\times) \\ 2,091 (2\times) \end{array} \right\} 2,10 (\pm 0,04)$	Mg	$-1,621 \pm 0,005$	(8)
	M2	$\left. \begin{array}{l} 2,070 (2\times) \\ 2,217 (2\times) \\ 2,059 \\ 2,117 \end{array} \right\} 2,12 (\pm 0,09)$	Mg	$-1,739 \pm 0,005$	
Грюнерит	M1	$\left. \begin{array}{l} 2,082 (2\times) \\ 2,160 (2\times) \\ 2,122 (\text{OH}2\times) \end{array} \right\} 2,12 (0,04)$	$\begin{array}{l} 15,2\text{Mg} \\ 84,8\text{Fe} \end{array}$	$-1,543 \pm 0,005$	(9)
	M2	$\left. \begin{array}{l} 2,161 (2\times) \\ 2,128 (2\times) \\ 2,075 (2\times) \end{array} \right\} 2,12 (\pm 0,04)$	$\begin{array}{l} 22,7\text{Mg} \\ 77,3\text{Fe} \end{array}$	$-1,752 \pm 0,005$	
	M3	$\left. \begin{array}{l} 2,118 (4\times) \\ 2,103(\text{OH}2\times) \end{array} \right\} (2,11) \pm 0,01$	$\begin{array}{l} 11,2\text{Mg} \\ 88,8\text{Fe} \end{array}$	$-1,519 \pm 0,005$	
	M4	$\left. \begin{array}{l} 2,135 (2\times) \\ 1,988 (2\times) \\ 2,757 (2\times) \end{array} \right\} 2,29 (\pm 0,36)$	$\begin{array}{l} 1,5\text{Mg} \\ 98,5\text{Fe} \end{array}$	$-1,608 \pm 0,005$	

позиций,— наблюдается типичное для данной группы распределение катионов по позициям. Мы выбрали по одному представителю из каждой группы соединений (с прецизионно уточненной структурой) и вычислили в них кулоновские потенциалы для структурно-неэквивалентных катионных позиций. Величины этих потенциалов (при номинальных значениях зарядов, составляющих решетку), а также некоторые кристаллографические данные приведены в табл. 1.

Хотя, с одной стороны, кулоновский потенциал обуславливает лишь часть энергии связи иона с решеткой,— с другой, это та часть энергии, которая характеризует именно решетку, и только ее, поскольку в потенциале сил отталкивания проявляется уже индивидуальность атома, занимающего данную позицию.

Оставляя в стороне вопрос о причине явления (решение его, очевидно, будет возможно только после учета сил отталкивания), на основании

полученных результатов можно сказать, что в содержащих Fe^{2+} и Mg^{2+} силикатах Fe^{2+} входит преимущественно в позиции с более низким абсолютным значением потенциала, а Mg^{2+} — с более высоким. Естественно, что степень упорядочения зависит от температуры образования минерала, но тенденция в характере упорядочения остается постоянной.

Согласно многочисленным экспериментальным данным (см. обзорную статью Хусаиновой (¹⁰)) во всех минералах из группы пироксенов ионы Fe^{2+} преимущественно занимают позиции $M2$. Наши расчеты показывают, что кулоновские потенциалы для позиций $M2$ гораздо ниже по абсолютному значению (в клинопироксах даже на 30%), чем для $M1$.

В оливинах же потенциалы для $M1$ и $M2$ меньше различаются между собой, чем в пироксенах, поэтому для этих минералов следует ожидать распределения катионов по неэквивалентным позициям более близкого к статистическому, чем в пироксенах. Различия в заселенностях позиций, определяемые рентгенографически, оказываются настолько незначительными, что обычно распределение считается статистическим, хотя, как правило, это относится к высокотемпературным образцам (⁸). Действительно, прецизионные исследования Фингера (¹¹) показали, что позиция $M1$ в оливинах для Fe^{2+} несколько предпочтительнее. Это полностью согласуется с нашими расчетами. Следует заметить, что Бернс на основе рассмотрения энергии стабилизации пришел к противоположному заключению (¹).

Несколько сложнее обстоит дело в амфиболах. Из четырех неэквивалентных позиций только две, $M2$ и $M4$, имеют чисто кислородное окружение. Как и в других группах силикатов, в позиции $M4$ в амфиболах с более низким значением потенциала присутствует максимальное количество железа. В позициях же $M1$ и $M3$ в состав координационных полиэдров входят по две молекулы OH^- или F^- . Взаимодействие этих лигандов с катионами будет иным, чем у ионов кислорода. Поэтому в амфиболах рассмотрение одного только электростатического точечного потенциала для решения вопроса о распределении катионов по неэквивалентным позициям недостаточно, и необходимо учесть также часть потенциала, создаваемого перекрыванием орбиталей катионов и лигандов.

Таким образом, проведенные вычисления показывают, что кулоновские потенциалы, ответственные за основную часть энергии связи иона с решеткой, в случае сходства типа и числа лигандов и близости катион-анионных расстояний являются достаточной характеристикой для качественных оценок степени заселенности определенными сортами ионов неэквивалентных позиций в структурах силикатов. Более точные оценки, учитывающие вклад в потенциал от взаимного перекрывания электронных оболочек катионов с их ближайшими соседями, позволит не только получить истинные значения потенциалов для каждой из неэквивалентных позиций, но и связать эти энергетические характеристики с особенностями вхождения каждого из ионов в ту или иную позицию, а также с условиями образования минералов.

Автор благодарен А. С. Марфунину за ценные советы и В. Я. Ершову за помощь в расчетах.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. G. Burns, Chem. Geol., 5, 275 (1969—1970). ² Ч. Кнittel, Введение в физику твердого тела, М., 1963. ³ E. J. W. Whittaker, Am. Mineral., 56, 980 (1971). ⁴ J. C. A. Boeyens, G. Gafner, Acta crystallogr., A25, 411 (1969). ⁵ S. Hafner, M. Raymond, J. Chem. Phys., 49, 3570 (1968). ⁶ J. R. Clark, D. E. Appleman, J. J. Papike, Mineral. Soc. Am. Spec. Paper, 2, 31 (1969). ⁷ C. W. Burnham, Y. Ohashi et al., Am. Mineral., 56, 850 (1971). ⁸ J. D. Birle, G. V. Gibbs et al., Am. Mineral., 53, 507 (1968). ⁹ L. W. Finger, Mineral. Soc. Am. Spec. Paper, 2, 95 (1969). ¹⁰ О. С. Хусаинова, В сборн. Пробл. изоморфных замещений в кристаллах, «Наука», 1971, стр. 32. ¹¹ L. W. Finger, Carnegie Inst. Wash. Year Book, 69, 302 (1970).