

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ
В ЧАСТИЧНО ОБРАЩЕННОЙ БЛАГОРОДНОЙ ШПИНЕЛИ**

Ю.В. Щапова, С.Л. Вотяков, А.В. Поротников, Э.И. Юрьева, А.Л. Ивановский

Распределение катионов по позициям в минералах со структурой шпинели AB_2O_4 является важным индикатором условий их образования и эволюции. Распределение катионов

можно охарактеризовать величиной степени обращенности (δ) структуры шпинели $^{IV}(A_{1-\delta}B_{\delta})^{VI}(A_{\delta}B_{2-\delta})O_4$, которая зависит как от состава минерала, так и от термодинамических условий его кристаллизации. Основными кристаллохимическими факторами, определяющими величину параметра обращенности, являются размеры, электронное строение и закономерности химического связывания катионов А и В с анионами кислорода [Вест, 1988]. Природа межатомных взаимодействий и ближний порядок атомов могут быть исследованы теоретически с помощью современных вычислительных методов квантовой химии. Ранее нами [Вотьяков и др., 2002] были рассмотрены закономерности химической связи в шпинелях системы $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ - $FeAl_2O_4$ - $FeCr_2O_4$ в предположении нормального ($\delta=0$) распределения катионов по позициям. Установлено, что наиболее высокой ионностью связи катион-кислород характеризуются нормальные шпинели с высоким содержанием минала $MgAl_2O_4$. Электронное строение шпинелей сложного состава было описано с помощью параметров энергетического и пространственного распределений электронной плотности структурно-неэквивалентных атомов кислорода $O(^{IV}A, ^{VI}B_1, ^{VI}B_2, ^{VI}B_3)$, отличающихся ближайшим катионным окружением. Очевидно, что частичное обращение шпинели должно заметно влиять на электронное строение и химическую связь атомов кислорода с катионами как за счет увеличения многообразия структурных типов кислорода, так и вследствие изменения координации части катионов, а также вследствие возникновения при этом локальных деформаций катионных позиций.

Цель настоящей работы – изучение влияния частичного обращения на локальную атом-

ную структуру, спектры электронных состояний и химическую связь шпинели на модельном примере благородной шпинели $MgAl_2O_4$.

1. Модель и методы расчета. **Структуру** частично обращенной шпинели моделировали 51-атомными кластерами $[^{IV}(A,B)_{\text{центр}}^{IV}(A,B)_6^{VI}(A,B)_6O_{38}]$, содержащими центральный октаэдр $^{VI}Al_{\text{центр}}O_6$ или $^{VI}Mg_{\text{центр}}O_6$ в окружении шести тетраэдров ($^{IV}MgO_4$ или $^{IV}AlO_4$) и шести октаэдров ($^{VI}AlO_6$ или $^{VI}MgO_6$). Распределение катионов А и В по позициям в кластерах задавали, исходя из возможности существования в обращенной структуре восьми неэквивалентных типов атомов кислорода $O(^{IV}(A,B), ^{VI}(A,B), ^{VI}(A,B), ^{VI}(A,B))$. Концентрации этих атомов x_i ($\sum x_i = 4$) в формульной единице $^{IV}(A_{1-\delta}B_{\delta})^{VI}(A_{\delta}B_{2-\delta})O_4$ определяются степенью обращенности структуры δ и могут быть рассчитаны с учетом вероятности соответствующих катионных конфигураций (табл.1). Например, в нормальной шпинели ($\delta=0$), в которой катионы $A=^{IV}Mg$ координированы тетраэдрически, а катионы $B=^{VI}Al$ – октаэдрически, все анионы кислорода структурно эквивалентны ($x=4$) и имеют окружение $O(^{IV}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$ (структурный тип кислорода №1 в табл.1); в гипотетической полностью обращенной шпинели ($\delta=1$), где все катионы Mg были бы расположены в октаэдрах, а катионы Al занимали бы в равных долях окта- и тетрапозиции, возможны четыре варианта окружения атомов кислорода: $O(^{IV}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$, $O(^{IV}Al, ^{VI}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$, $O(^{IV}Al, ^{VI}Mg, ^{VI}Mg, ^{VI}Al)$ и $O(^{IV}Al, ^{VI}Mg, ^{VI}Mg, ^{VI}Mg)$ (структурные типы кислорода №5, 6, 7, 8 в табл.1). Наибольшее разнообразие структурных типов кислорода (восемь) наблюдается в шпинелях промежуточной степени обращенно-

Таблица 1

Концентрации x_i неэквивалентных структурных типов атомов кислорода в шпинели различной степени обращенности

N	Структурный тип кислорода	x_i , ат./форм.ед. при различных степенях обращенности δ					
		$\delta=0.00$	$\delta=0.05$	$\delta=0.10$	$\delta=0.20$	$\delta=0.30$	$\delta=1.00$
1	$O(^{IV}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$	4.00	3.522066	3.08655	2.3328	1.71955	0.00
2	$O(^{IV}Mg, ^{VI}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$	0.00	0.270928	0.48735	0.7776	0.91035	0.00
3	$O(^{IV}Mg, ^{VI}Mg, ^{VI}Mg, ^{VI}Al)$	0.00	0.006947	0.02565	0.0864	0.16065	0.00
4	$O(^{IV}Mg, ^{VI}Mg, ^{VI}Mg, ^{VI}Mg)$	0.00	0.000005	0.00045	0.0032	0.00945	0.00
5	$O(^{IV}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$	0.00	0.185372	0.34295	0.5832	0.73695	0.50
6	$O(^{IV}Al, ^{VI}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$	0.00	0.014259	0.05415	0.1944	0.39015	1.50
7	$O(^{IV}Al, ^{VI}Mg, ^{VI}Mg, ^{VI}Al)$	0.00	0.000366	0.00285	0.0216	0.06885	1.50
8	$O(^{IV}Al, ^{VI}Mg, ^{VI}Mg, ^{VI}Mg)$	0.00	$3.13 \cdot 10^{-6}$	0.00005	0.0008	0.00405	0.50

сти. Известно, что природные шпинели характеризуются частично обращенной структурой с параметром δ , лежащим в пределах от 0,02+0,05 до 0,23 [Lucchesi, et.al., 1998]. Из табл. 1 видно, что для шпинелей с таким распределением катионов по позициям наиболее характерны координации атомов кислорода $O(IVMg, VIAl, VIAl, VIAl)$, $O(IVMg, VIMg, VIAl, VIAl)$, $O(IVAl, VIAl, VIAl, VIAl)$ и $O(IVAl, VIMg, VIAl, VIAl)$ (структурные типы №1, 2, 5, 6 в табл.1, соответственно). Действительно, суммарное содержание указанных типов кислорода при $\delta=0.05$ составляет 99%, а при $\delta=0.20$ - 97% от общего количества атомов кислорода в шпинели. В связи с этим для моделирования природных шпинелей нами выполнены расчеты четырех кластеров (№1-4), содержащих указанные типы кислорода (рис. 1), а именно: $[VIAl_{\text{центр}}^{IVMg_6} VIAl_6 O_{38}]^{43-}$ (содержит атомы кислорода в координации $O(IVAl, VIAl, VIAl, IVMg)$); $[VIMg_{\text{центр}}^{IVMg_6} VIAl_6 O_{38}]^{44-}$ (содержит атомы $O(VIMg, VIAl, VIAl, IVMg)$); $[VIAl_{\text{центр}}^{IVAl_6} VIAl_6 O_{38}]^{37-}$ (содержит атомы $O(IVAl, VIAl, VIAl, IVAl)$); $[VIMg_{\text{центр}}^{IVAl_6} VIAl_6 O_{38}]^{38-}$ (содержит атомы $O(VIMg, VIAl, VIAl, IVAl)$). Необходимо отметить, что указанные фрагменты являются высокосимметричными, поскольку содержат по шесть одинаковых атомов кислорода в центральных октаэдрах и большое количество (шесть) тетраэдров AlO_4 в их окружении; оче-

видно, что образование группировок, подобных кластерам № 3, 4 в частично обращенных шпинелях маловероятно. Использование таких кластеров целесообразно с точки зрения выявления общих закономерностей изменения структуры при обмене катионов А и В между подрешетками. В то же время для анализа структуры необходимо моделировать и более реалистичные фрагменты структуры; с этой целью дополнительно рассчитывались кластеры №5,6 $[VIAl_{\text{центр}}^{IVAl_1} IVMg_5 VIAl_6 O_{38}]^{42-}$ и $[VIMg_{\text{центр}}^{IVAl_1} IVMg_5 VIAl_6 O_{38}]^{43-}$, содержащие, соответственно, по одному атому кислорода $O(IVAl, VIAl, VIAl, VIAl)$ и $O(IVAl, VIMg, VIAl, VIAl)$; большинство периферийных тетраэдров (пять) в этих кластерах содержали катионы магния.

Для определения равновесных атомных структур ближнего порядка частично обращенной шпинели использовалась программа GAMESS [Schmidt et. al., 1993], реализующая процедуру минимизации полной энергии кластеров; 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, [Davidson, Feller, 1986]) без обменно-корреляционных потенциалов. Для анализа электронного строения и химической связи использовался неэм-

пирический кластерный метод X_α -дискретного варьирования [Averill, Ellis, 1997].

Исходное положение атомов в кластерах соответствовало ГЦК-структуре шпинели с постоянной решетки

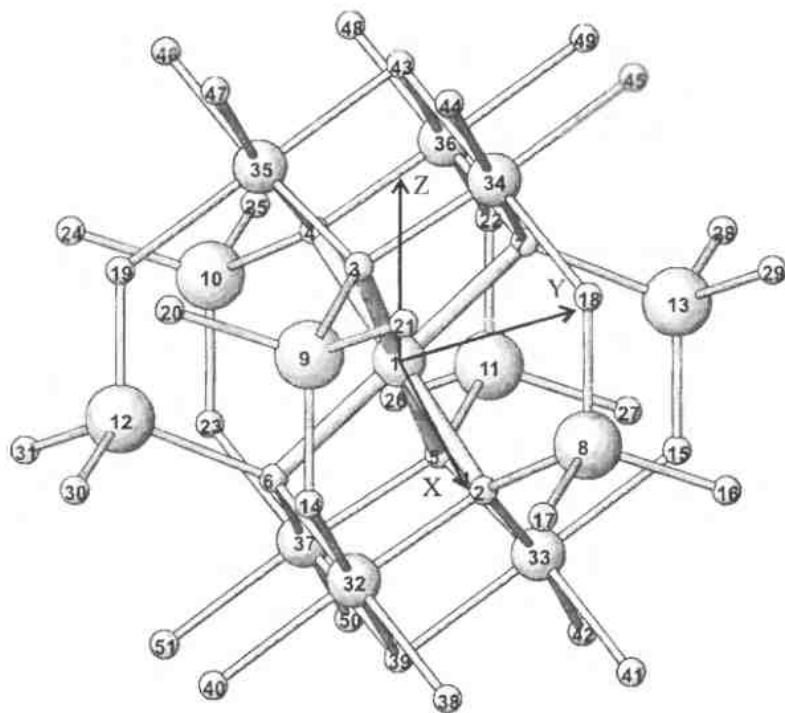


Рис. 1. Модельный 51-атомный кластер $[VI(A,B)_{\text{центр}}^{IV(A,B)_6} VI(A,B)_6 O_{38}]$ для расчета атомного и электронного строения фрагментов частично обращенной шпинели $IV(A_{1-\delta}B_\delta)VI(A_\delta B_{2-\delta})O_4$, $A=Mg$, $B=Al$. Кластер содержит центральный октаэдр $VIAl_{\text{центр}}O_6$ или $VIMg_{\text{центр}}O_6$ в окружении шести тетраэдров ($IVMgO_4$ или $IVAlO_4$) и шести октаэдров ($VIAlO_6$ или $VIMgO_6$).

8,08 Å [Вест, 1988] и плотнейшей кубической упаковкой атомов кислорода; расстояния катион-кислород составляли $R_{\text{окт}} = 2,02$ Å в октаэдрах и $R_{\text{тет}} = 1,75$ Å в тетраэдрах. При этом значение кислородного параметра структуры u , определяющего в шпинелях положения кислородных атомов [Hill et al., 1979; O'Neill, Navrotsky, 1983], имело идеальное значение 0,25. Поскольку известно, что при замещениях катионов вследствие изменения степени обращенности или состава шпинелей происходит искажение кислородной подрешетки (изменение параметра u) при фиксированном положении катионов [Hill et al., 1979; Вест, 1988; O'Neill, Navrotsky, 1983], поиск минимума полной энергии кластеров (E_{tot}) осуществлялся при варьировании координат атомов кислорода, а именно, шести атомов $O_{\text{ц}}$ центрального октаэдра (атомы № 2-7 на рис.1); координаты граничных атомов кислорода и всех катионов в кластерах полагались неизменными.

Атомная структура ближнего порядка. Минимум полной энергии E_{tot} кластеров $[^{VI}(A,B)_{\text{центр}}^{IV}(A,B)_6^{VI}(A,B)_6O_{38}]$ достигается при уменьшении исходных межатомных расстояний в центральных ($R_{\text{окт}} = ^{VI}(A,B)_{\text{центр}} - O_{\text{ц}}$) и периферических ($R_{\text{окт}} = ^{VI}(A,B) - O_{\text{ц}}$) октаэдрах за счет роста межатомных расстояний в тетраэдрах ($R_{\text{тет}} = ^{IV}(A,B) - O_{\text{ц}}$) на периферии кластеров (табл. 2). Сравнение результатов расчета кластеров № 1-4 показывает, что значения $R_{\text{окт}}$ и $R_{\text{тет}}$ существенно зависят от типа катиона в данной позиции, увеличиваясь при замещениях $Mg \rightarrow Al$, что вполне закономерно отражает факт существенно большего ионного радиуса катионов Mg по сравнению с Al (0,585 Å для ^{IV}Mg и 0,39 Å для ^{IV}Al в тетраэдрической координации; 0,715 Å для ^{VI}Mg и 0,53 Å для ^{VI}Al в октаэдрической координации [O'Neill, Navrotsky, 1983]). Из табл. 2 видно также, что межатомные расстояния $(A,B) - O_{\text{ц}}$ уменьшаются при переходе от окта- к тетраэдрической координации (от 1,906-1,931 до 1,883-1,918 для Al ; от 2,002-2,037 до 1,988-1,959 для Mg), что верно воспроизводит известную тенденцию уменьшения длины химической связи с понижением координационного числа катиона. Расчеты показывают, что $R_{\text{окт}}$ и $R_{\text{тет}}$ дополнительно зависят от атомного состава кластеров. Так, межатомные расстояния в центральном октаэдре $^{VI}(A,B)_{\text{центр}} - O_{\text{ц}}$ несколько увеличиваются при замещениях $^{IV}Al \rightarrow ^{IV}Mg$ на периферии кластеров (от 1,906 до 1,931 для $^{VI}Al_{\text{центр}} - O_{\text{ц}}$ и от 2,002 до 2,037 для $^{VI}Mg - O_{\text{ц}}$) при

моделировании частичного обращения шпинели. В свою очередь, расстояния в тетраэдрах $^{IV}(A,B) - O_{\text{ц}}$ уменьшаются при замещениях $^{VI}Mg \rightarrow ^{VI}Al$ в центральном октаэдре (от 1,918 до 1,883 для $^{IV}Al - O_{\text{ц}}$ и от 1,988 до 1,959 для $^{IV}Mg - O_{\text{ц}}$). Указанные изменения являются, очевидно, следствием влияния размеров катионов на размеры катионных позиций в их второй координационной сфере. Поскольку детальное изучение влияния второй координационной сферы на размеры катионных позиций не входило в цели данной работы, а также учитывая, что отмеченные вариации $R_{\text{окт}}$ и $R_{\text{тет}}$ невелики (1,3-1,8%), полученные данные усредняли; усредненные по расчетам кластеров № 1-4 величины межатомных расстояний приведены в табл.2.

В соответствии с расчетами кластеров №1-4 изменение межатомных расстояний сопровождается тригональными искажениями центрального октаэдра, что согласуется с классическими представлениями о строении кислородной подрешетки шпинелей [Hill et al., 1979; Вест, 1988; O'Neill, Navrotsky, 1983]. Наибольшие искажения получены для кластера № 1 нормальной шпинели (значение внутритроэдрического угла $O_{\text{ц}} - ^{VI}Al_{\text{центр}} - O_{\text{ц}}$ равно $80,51^\circ$) и кластера № 2 с замещением центрального атома $^{VI}Mg_{\text{центр}} \rightarrow ^{VI}Al_{\text{центр}}$ (угол $O_{\text{ц}} - ^{VI}Mg_{\text{центр}} - O_{\text{ц}}$ равен $79,65^\circ$); наименьшие искажения получены для кластеров № 3 и 4, на периферии которых присутствуют атомы алюминия в тетраэдрической координации (с замещениями $^{IV}Al \rightarrow ^{IV}Mg$): значение внутритроэдрического угла $O_{\text{ц}} - ^{VI}Me_{\text{центр}} - O_{\text{ц}}$ равно $84,73^\circ$ для кластера $[^{VI}Al_{\text{центр}}^{IV}Al_6^{VI}Al_6O_{38}]^{37-}$ и $84,02^\circ$ для кластера $[^{VI}Mg_{\text{центр}}^{IV}Al_6^{VI}Al_6O_{38}]^{38-}$. Необходимо отметить, что в рассчитанных структурных фрагментах обнаруживается небольшой сдвиг ионов $O_{\text{ц}}$ с пространственной диагонали соответствующих октантов (направления $[111]$), вдоль которой должны смещаться кислородные атомы в соответствии с классическими представлениями о строении кислородной подрешетки шпинелей. Указанные смещения, характеризуемые углом отклонения связи $^{IV}(A,B) - O_{\text{ц}}$ от первоначального направления в тетраэдре, наиболее существенны для кластеров № 2 и 4, содержащих центральный катион ^{IV}Mg (углы отклонения $1,93-4,23^\circ$) по сравнению с кластерами № 1 и 3 с центральным катионом ^{VI}Al (углы отклонения $0,81-1,22^\circ$); при этом степень искажения тетраэдров уменьшается при замещении в них $^{IV}Al \rightarrow ^{IV}Mg$.

Таблица 2

Расчетные параметры структуры ближнего порядка частично обращенных шпинелей
по данным расчета различных кластеров

Параметр структуры ближнего порядка	Кластер, № п/п						Среднее значение по расчетам кластеров № 1-4	Среднее значение по расчетам кластеров № 1, 2, 5, 6	Среднее значение по экспери- ментальным данным разных авторов *)
	$[\text{VI Al}_{\text{центр}}^{\text{IV}} \text{Mg}_6^{\text{IV}} / \text{Al}_6 \text{O}_{18}]^{\text{IV}}$ № 1	$[\text{VI Al}_{\text{центр}}^{\text{IV}} \text{Mg}_6^{\text{IV}} / \text{Al}_6 \text{O}_{18}]^{\text{IV}}$ № 2	$[\text{VI Al}_{\text{центр}}^{\text{IV}} \text{Al}_6^{\text{IV}} / \text{Al}_6 \text{O}_{18}]^{\text{IV}}$ № 3	$[\text{VI Al}_{\text{центр}}^{\text{IV}} \text{Al}_6^{\text{IV}} / \text{Al}_6 \text{O}_{18}]^{\text{IV}}$ № 4	$[\text{VI Al}_{\text{центр}}^{\text{IV}} \text{Al}_6^{\text{IV}} / \text{Al}_6 \text{O}_{18}]^{\text{IV}}$ № 5	$[\text{VI Al}_{\text{центр}}^{\text{IV}} \text{Al}_6^{\text{IV}} / \text{Al}_6 \text{O}_{18}]^{\text{IV}}$ № 6			
$R_{\text{окт}} = \text{VI Al}_{\text{центр}}^{\text{IV}} - \text{O}_{\text{IV}} - \text{A}$	1,931	-	1,906	-	1,927	-	1,919	1,929	1,91
$R_{\text{окт}} = \text{VI Mg}_{\text{центр}}^{\text{IV}} - \text{O}_{\text{IV}} - \text{A}$	-	2,037	-	2,002	-	2,030	2,020	2,034	2,08
$R_{\text{тет}} = \text{IV Al} - \text{O}_{\text{IV}} - \text{A}$	-	-	1,918	1,883	1,852	1,826	1,901	1,839	1,77
$R_{\text{тет}} = \text{IV Mg} - \text{O}_{\text{IV}} - \text{A}$	1,988	1,959	-	-	2,001	1,971	1,974	1,980	1,96
Внутриоктаэдрический угол $\text{O}_{\text{IV}} - \text{VI Mg} - \text{O}_{\text{IV}}$	80,51	79,65	84,73	84,02	-	-	-	-	-
Угол отклонения связи $\text{IV}(\text{Al, Mg}) - \text{O}_{\text{IV}}$ от направления $[111]$, °	1,22	4,23	0,81	1,93	-	-	-	-	-

Примечание. *) – процитированы усредненные по ряду работ данные, приведенные в [Hazen, Yang, 1999]

Таким образом, в наших расчетах получено, что тетраэдрические позиции испытывают искажения, причем эти искажения тем сильнее, чем крупнее находящиеся в них и в их ближайшем окружении катионы. В то же время, в рамках использованных нами моделей, в которых тетраэдры являются граничными полиэдрами кластеров, и координаты трех атомов кислорода в них зафиксированы, не представляется возможным сделать вывод о реальной конфигурации тетраэдрических позиций; для этого требуются дальнейшие расчеты расширенных структурных моделей. Как отмечалось нами ранее [Вотьяков и др., 2003], указанный эффект может быть следствием использованных расчетных приближений.

Сравнение усредненных по кластерам № 1-4 расчетных значений $R_{\text{окт}}$ и $R_{\text{тет}}$ (см. табл. 2) для нормальной шпинели с усредненными экспериментальными данными [Hazen, 1999] показывает, что расхождение расчета и эксперимента невелико и составляет 0,5% для расстояния ${}^{\text{VI}}\text{Al}_{\text{центр}}-\text{O}_{\text{ц}}$ и 0,7% для ${}^{\text{IV}}\text{Mg}-\text{O}_{\text{ц}}$. Рассчитанное на основе наших данных $R_{\text{окт}}$ и $R_{\text{тет}}$ по формуле [Lucchesi, 1998]

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

где $R = \frac{R_{\text{тет}}^2}{R_{\text{окт}}^2}$ (1)

значение кислородного параметра ($u_{\text{рас}} = 0,2651$) для благородной шпинели оказывается несколько выше экспериментальных величин: $u_{\text{экс}} = 0,2624$ [O'Neill, Navrotsky, 1983] и 0,262 [Вест, 1988]. Постоянная решетки a , соответствующая данным межатомным расстояниям $R_{\text{окт}}$ и $R_{\text{тет}}$, согласно формуле [Lucchesi, 1998]:

$$a = \frac{8}{11\sqrt{3}} \left(5R_{\text{тет}} + \sqrt{33R_{\text{окт}}^2 - 8R_{\text{тет}}^2} \right), \quad (2)$$

также несколько превышает (на 0,7%) исходное экспериментальное значение 8,08 Å и составляет 8,135 Å.

Для фрагментов обращенной шпинели усредненные по кластерам № 1-4 значения расстояний ${}^{\text{VI}}\text{Mg}-\text{O}_{\text{ц}}$ и ${}^{\text{IV}}\text{Al}-\text{O}_{\text{ц}}$ оказываются, соответственно, ниже экспериментального на 2,9% и выше экспериментального на 7,4%. Таким образом, в отличие от кластера № 1 нормальной шпинели и кластера № 2 с замещением

${}^{\text{VI}}\text{Mg}_{\text{центр}} \rightarrow {}^{\text{VI}}\text{Al}_{\text{центр}}$, во фрагментах № 3 и 4 величины $R_{\text{окт}}$ и $R_{\text{тет}}$ неудовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Очевидно, данный факт связан с присутствием в окружении центрального октаэдра большого числа (шести) тетраэдров AlO_4 , что маловероятно в действительности; при этом за счет упоминавшихся выше эффектов второй координационной сферы значения $R_{\text{окт}}$ и $R_{\text{тет}}$ получаются нереалистичными. В этой связи ниже приведены результаты расчетов кластеров № 5 и 6 [${}^{\text{VI}}\text{Al}_{\text{центр}} {}^{\text{IV}}\text{Al}_1 {}^{\text{IV}}\text{Mg}_5 {}^{\text{VI}}\text{Al}_6 \text{O}_{38}$]⁴²⁻ и [${}^{\text{VI}}\text{Mg}_{\text{центр}} {}^{\text{IV}}\text{Al}_1 {}^{\text{IV}}\text{Mg}_5 {}^{\text{VI}}\text{Al}_6 \text{O}_{38}$]⁴³⁻, содержащих, соответственно, по одному атому кислорода $\text{O}({}^{\text{IV}}\text{Al}, {}^{\text{VI}}\text{Al}, {}^{\text{VI}}\text{Al}, {}^{\text{VI}}\text{Al})$ и $\text{O}({}^{\text{IV}}\text{Al}, {}^{\text{VI}}\text{Mg}, {}^{\text{VI}}\text{Al}, {}^{\text{VI}}\text{Al})$.

Межатомные расстояния по данным расчетов кластеров № 5 и 6, а также их усредненные по расчетам кластеров № 1, 2, 5 и 6 значения приведены в табл. 2. Видно, что для всех катионов, кроме ${}^{\text{VI}}\text{Mg}$, расчет дает несколько более высокие значения межатомных расстояний, чем эксперимент. При этом расхождения расчета и эксперимента в данном случае меньше, чем в расчетах кластеров № 1-4: для ${}^{\text{VI}}\text{Mg}-\text{O}_{\text{ц}}$ расхождение составляет 2,2%; для ${}^{\text{IV}}\text{Al}-\text{O}_{\text{ц}}$ 3,9%. Этот результат отражает факт более реалистичной второй координационной сферы центральных катионов в кластерах № 5, 6 и подтверждает значимость влияния размеров окружающих катионов на размеры рассматриваемых катионных позиций. Отсутствие полного совпадения расчетных и экспериментальных значений межатомных расстояний следует связывать со следующими обстоятельствами. Как правило, экспериментальные расстояния катион-кислород определяются с помощью большой выборки образцов шпинелей различного состава с известным (или заданным в рамках каких-либо приближений) катионным распределением и заведомо представляют собой некоторые усредненные «идеальные» значения расстояний, наилучшим образом удовлетворяющие постоянной решетки большинства образцов. Так, в [O'Neill, Navrotsky, 1983] «идеальные» расстояния $R_{\text{окт}}$, $R_{\text{тет}}$ были подобраны таким образом, что рассчитанные на их основе величины постоянной решетки a совпали с экспериментальными значениями a в пределах 0,01 Å для 75% шпинелей. Очевидно, что в действительности локальные расстояния $R_{\text{окт}}$, $R_{\text{тет}}$ несколько отличаются от «идеальных» как для образцов разного состава, так и в пределах одного образца за счет различий состава второй координационной сфе-

ры катионов, что наглядно демонстрируют приведенные выше результаты наших расчетов. Таким образом, расчеты, дающие локальные значения межатомных расстояний в определенной кристаллической структуре ближнего и среднего порядка принципиально не могут воспроизводить усредненные экспериментальные значения данных расстояний. Хорошее совпадение может быть, вероятно, достигнуто на основе расчетов всех возможных конфигураций второй координационной сферы с последующим усреднением с учетом вероятности данных конфигураций в структуре. Однако, наиболее важным результатом расчетов следует считать не численные значения расстояний, а обнаруженные закономерности их изменения при вариациях состава и структуры шпинелей.

Усредненные по расчетам кластеров № 1, 2, 5 и 6 величины межатомных расстояний $^{VI}Al_{\text{центр}}-O_{\text{ц}}$, $^{VI}Mg_{\text{центр}}-O_{\text{ц}}$, $^{IV}Al-O_{\text{ц}}$ и $^{IV}Mg-O_{\text{ц}}$ были использованы для простых оценок зависимости эффективных значений $\langle R_{окт} \rangle$ и $\langle R_{тет} \rangle$ в блочно-шпинели от степени ее обращенности δ :

$$\langle R_{окт} \rangle = ((2-\delta)(^{VI}Al-O_{\text{ц}}) + \delta(^{VI}Mg-O_{\text{ц}}))/2, \quad (3)$$

$$\langle R_{тет} \rangle = (1-\delta)(^{IV}Mg-O_{\text{ц}}) + \delta(^{IV}Al-O_{\text{ц}}) \quad (4)$$

Зависимости $\langle R_{окт} \rangle$ и $\langle R_{тет} \rangle$, а также вычисленных на их основе по формулам (1,2) эффективных величин кислородного параметра $\langle u \rangle$ и постоянной решетки $\langle a \rangle$ от степени обращенности структуры приведены на рис. 2. Расчет показывает, что с увеличением параметра δ наблюдаемые экспериментально расстояния

$\langle R_{окт} \rangle$ должны увеличиваться, а $\langle R_{тет} \rangle$ – уменьшаться. Этот очевидный факт объясняется увеличением доли крупных катионов Mg^{2+} в октаэдрической координации и доли катионов Al^{3+} меньшего размера в тетраэдрической координации с ростом степени обращенности. При $\delta=0$ получено, что величина $\langle R_{тет} \rangle$ превышает величину $\langle R_{окт} \rangle$ в 1,026 раза; с ростом δ наблюдается уменьшение тетраэдрических позиций за счет октаэдрических; при $\delta=0,26$ имеет

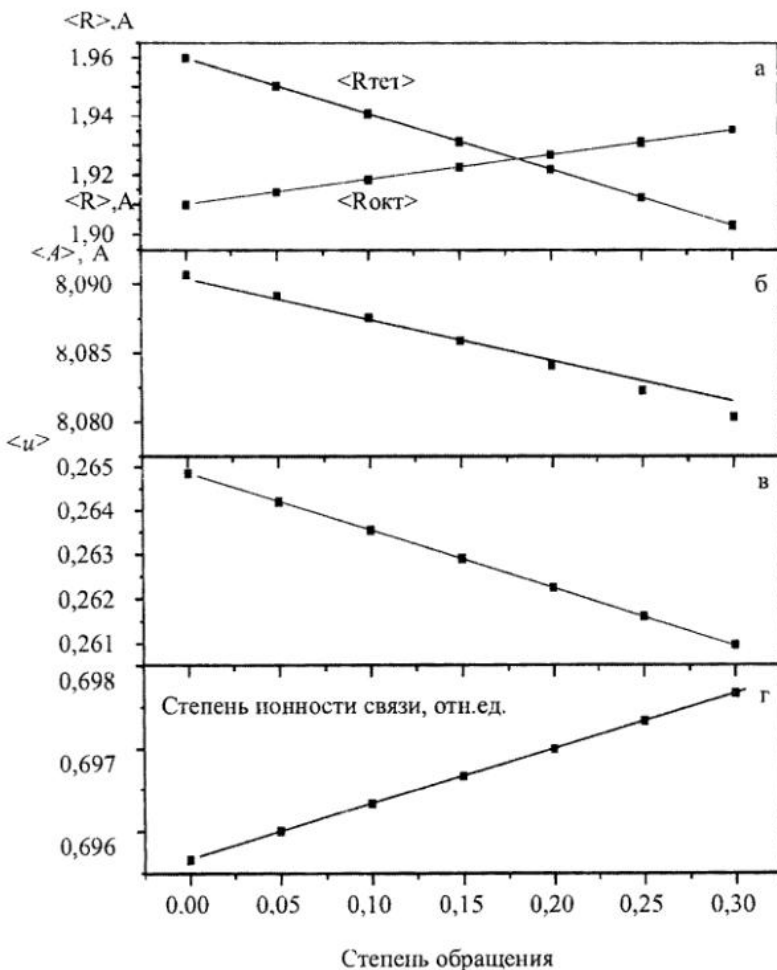


Рис. 2. Расчетные зависимости параметров структуры и химической связи от степени обращения шпинели.

а – эффективные средние расстояния металл-кислород в октаэдрических ($\langle R_{окт} \rangle$) и тетраэдрических ($\langle R_{тет} \rangle$) позициях, определенные на основе рассчитанных равновесных расстояний $^{VI}(A,B)-O$ и $^{IV}(A,B)-O$ в кластерах; б – постоянная решетки шпинели, рассчитанная на основе средних расстояний $\langle R_{окт} \rangle$ и $\langle R_{тет} \rangle$; в – кислородный параметр $\langle u \rangle$, рассчитанный на основе средних расстояний $\langle R_{окт} \rangle$ и $\langle R_{тет} \rangle$; г – эффективная степень ионности шпинели, найденная на основе рассчитанных степеней ионности отдельных химических связей $^{VI}(A,B)-O$ и $^{IV}(A,B)-O$.

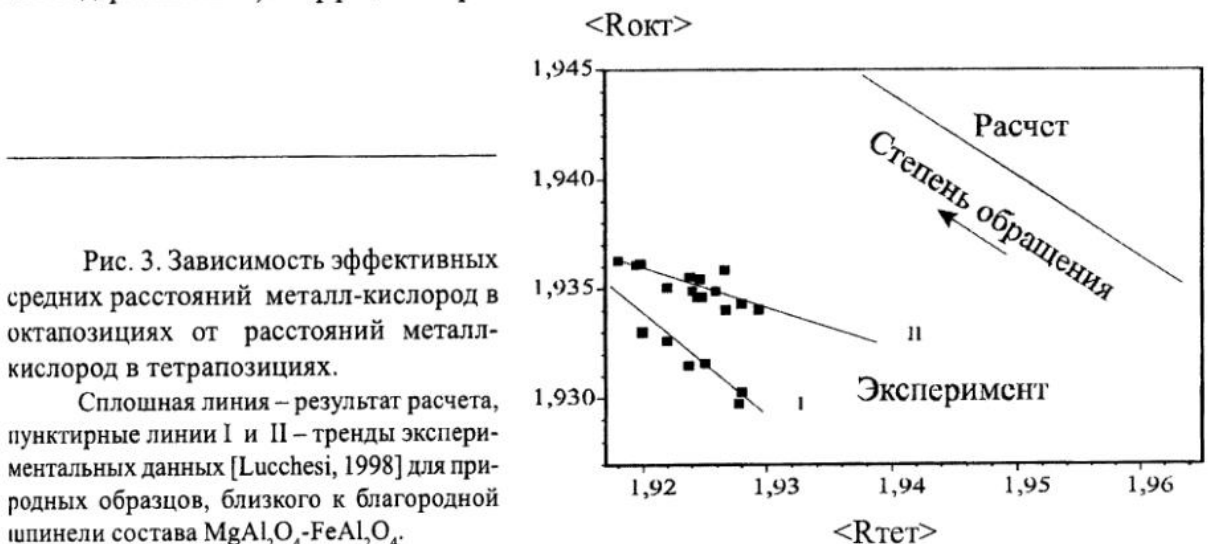
место равенство $\langle R_{мет} \rangle = \langle R_{окт} \rangle$ (см. рис. 2).

Этот процесс, в соответствии с классическими представлениями [Hill et.al., 1979; Вест, 1988; O'Neill, Navrotsky, 1983] связанный со смещениями кислородных атомов по направлению [111] к центрам тетраэдров, должен приводить к уменьшению кислородного параметра u . Действительно, при увеличении δ от 0 до 0,30 рассчитанное эффективное значение $\langle u \rangle$ уменьшается от 0,2649 до 0,2622 (см. рис. 2). Таким образом, значение, близкое к экспериментальному, в соответствии с расчетными данными имеет место для шпинели с $\delta = 0,28$. Из рис. 2 видно, что с увеличением степени обращенности структуры от 0 до 0,30 постоянная решетки должна несколько уменьшаться (от 8,172 до 8,156 Å). Этот результат качественно согласуется с представлениями, изложенными в работе [O'Neill, Navrotsky, 1983], и подтверждается приведенными там литературными экспериментальными зависимостями $a(\delta)$ для шпинели $MgFe_2O_4$, однако численные значения расчетной постоянной решетки остаются завышенными по сравнению с экспериментальными данными.

Расчетная взаимосвязь эффективных октаэдрических и тетраэдрических межатомных расстояний представлена на рис. 3 в сопоставлении с экспериментальными данными [Lucchesi, 1998] для природных образцов $MgAl_2O_4$ - $FeAl_2O_4$ близкого к благородной шпинели состава (Fe^{2+} до 0,15 ат./форм. ед.; Fe^{3+} от 0,05 до 0,13 ат./форм. ед.). Видно, что расчетная прямая лежит выше экспериментальных значений, что связано с завышенными значениями рассчитанных межатомных расстояний. Для одной из групп образцов (группа I с высоким содержанием Al) коэффициент про-

порциональности между $\langle R_{мет} \rangle$ и $\langle R_{окт} \rangle$ практически совпадает с расчетным для благородной шпинели (теоретическая и экспериментальная зависимости параллельны), тогда как в группе II с более низким содержанием ионов Al и повышенной концентрацией ионов Fe изменение тетраэдрических расстояний происходит при более слабом изменении октаэдрических расстояний. Авторы отмечали, что в обеих сериях увеличение тетраэдрических расстояний связано с двумя противоположными эффектами: увеличением $\langle R_{мет} \rangle$ при замещениях $^{IV}Fe^{2+} \rightarrow ^{IV}Mg^{2+}$ и

уменьшением $\langle R_{мет} \rangle$ при $^{IV}Al^{3+} \rightarrow ^{IV}Mg^{2+}$. Уменьшение при этом октаэдрических расстояний обусловлено замещениями $(^{VI}Mg^{2+} + ^{VI}Fe^{3+}) \rightarrow ^{VI}Al^{3+}$. Заметим, что, по данным авторов, содержание в тетрапозициях ионов $^{IV}Fe^{3+}$, ионный радиус которых меньше радиуса $^{IV}Mg^{2+}$, оставалось во всех образцах практически постоянным – от 0,03 до 0,06 ат./форм. ед.. С учетом результатов наших расчетов, показавших совпадающий с экспериментальным для группы I характер зависимости $\langle R_{окт} \rangle$ от $\langle R_{мет} \rangle$, можно предполагать, что в данной группе структурные изменения связаны, в основном, с изменением степени обращенности структуры, то есть с замещениями $^{IV}Al^{3+} \rightarrow ^{IV}Mg^{2+}$ и $^{VI}Mg^{2+} \rightarrow ^{VI}Al^{3+}$. В группе II, демонстрирующей более медленное по сравнению с расчетным уменьшение октаэдрических расстояний, значительную роль должны играть замещения $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow ^{VI}Al^{3+}$, поскольку размеры катионов $^{VI}Fe^{3+}$ (0,645 Å) являются промежуточными между размерами кати-



онов $^{VI}Al^{3+}$ (0,530 Å) и $^{VI}Mg^{2+}$ (0,715 Å). Таким образом, квантовохимическое моделирование равновесных структур ближнего порядка минералов из группы шпинели позволяют интерпретировать экспериментальные данные на основе «первопринципных» расчетов без привлечения дополнительных эмпирических данных.

Таким образом, выполненные расчеты минимума полной энергии фрагментов структуры частично обращенной благородной шпинели дают следующие значения межатомных расстояний катион-кислород: $^{VI}Al_{\text{центр}}-O_{\text{ц}}=1,929$ Å, $^{VI}Mg_{\text{центр}}-O_{\text{ц}}=2,034$, $^{IV}Al-O_{\text{ц}}=1,839$ и $^{IV}Mg-O_{\text{ц}}=1,980$ Å. Полученные значения находятся в удовлетворительном согласии с усредненными «идеальными» значениями экспериментально определенных межатомных расстояний. В то же время, показано, что рассчитанные локальные расстояния $R_{\text{окт}}$, $R_{\text{тет}}$ зависят от состава второй координационной сферы соответствующих катионов, то есть определяются особенностями не только ближнего, но и среднего порядка в шпинели. На основании сравнения расчетных и экспериментальных данных

определены наиболее адекватные структурные модели частично обращенной шпинели; получены численные характеристики искажения полиэдров и закономерности их изменения при замещениях катионов. С помощью простых оценок на основе расчетных данных о структуре ближнего порядка показано уменьшение кислородного параметра и постоянной решетки шпинели с увеличением степени ее обращения, что согласуется с экспериментальными данными. Полученные результаты использованы для интерпретации литературных экспериментальных данных для природных шпинелей $MgAl_2O_4$ - $FeAl_2O_4$.

Энергетическая электронная структура кластеров. Результаты расчета энергетической электронной структуры кластеров № 1-4 приведены на рис. 4 в виде спектров парциальных плотностей 2s, 2p-состояний 4-х неэквивалентных структурных типов атомов кислорода (а именно, $O(^{IV}Mg, ^{VI}Al_{\text{центр}}, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$, $O(^{IV}Mg, ^{VI}Mg_{\text{центр}}, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$, $O(^{IV}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$ и $O(^{IV}Al, ^{VI}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$) и 3s, 3p-состояний атомов алюминия в окта- и тетраэдрической координации. Хорошо известно, что состояния кислородных атомов формируют валентную полосу (ВП) оксидных минералов, в том числе шпинели [Mo, Ching, 1996; Вотьяков и др., 2002]. В настоящих расчетах получено, что ВП всех кластеров образованы

О 2s, 2p-состояниями с небольшим примешиванием 3s, 3p-состояний атомов ^{VI}Al и ^{IV}Al , тогда как состояния атомов ^{IV}Mg и ^{VI}Mg практически не дают вклада в спектр ВП, что отражает существенно ионный характер

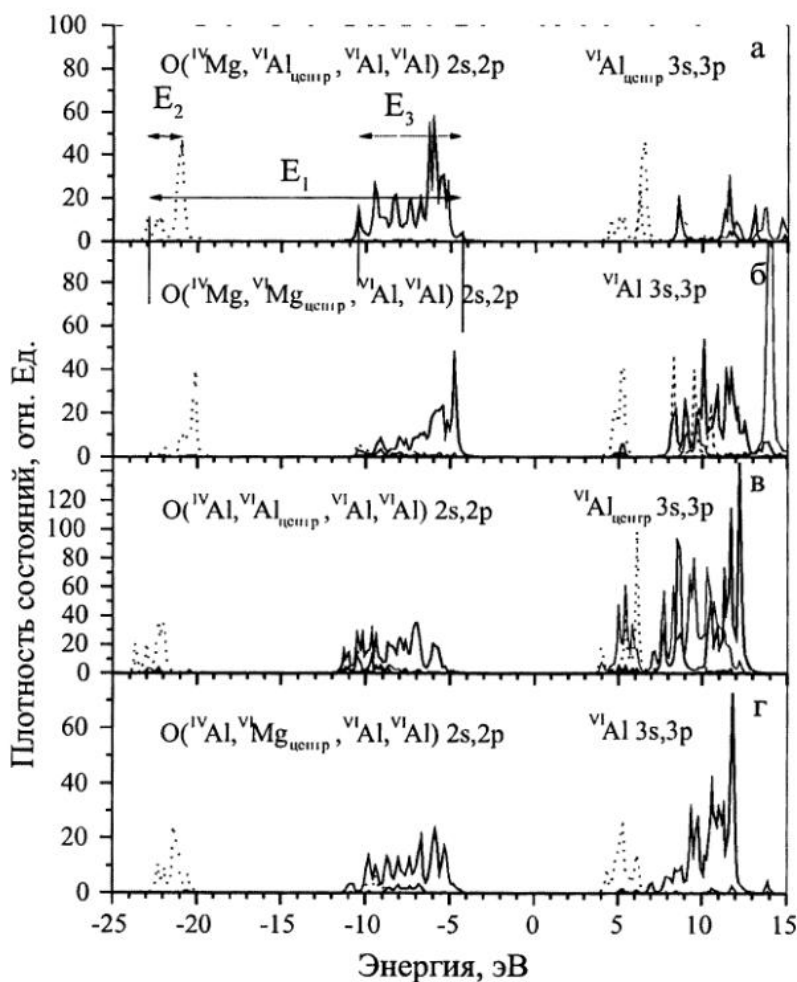


Рис. 4. Парциальные спектры плотности 2s, 2p-электронных состояний четырех неэквивалентных структурных типов кислорода, преобладающих в структуре благородной шпинели со степенью ее обращения до 20%, и 3s, 3p-состояний атомов алюминия в октаэдрической координации.

связи Mg-O и согласуется с нашими результатами расчетов упрощенных моделей структуры шпинели [Щапова и др., 2000] и с литературными данными [Mo, Ching, 1996]. Детальный анализ спектров указывает на различия электронной структуры четырех неэквивалентных типов кислорода. Общая ширина полосы кислородных состояний E_1 (рис. 4) составляет 18,6 эВ для атомов кислорода $O(^{IV}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$ в нормальной шпинели; при частичном обращении структуры указанная величина уменьшается до 17,0-17,1 эВ для атомов кислорода $O(^{IV}Mg, ^{VI}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$ и $O(^{IV}Al, ^{VI}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$, содержащих атомы ^{VI}Mg в ближайших октаэдрических позициях. Появление же в ближайшем окружении кислорода $O(^{IV}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$ атомов ^{IV}Al в тетраэдрической координации мало влияет на ширину полосы ($E_1=18,4$ эВ) относительно значения E_1 для нормальной шпинели. Ширина $O2s$ – и $O2p$ –подполос (E_2 и E_3 на рис. 4) также уменьшается при переходе от кластеров с ионами ^{VI}Al в октаэдрических позициях ($E_2=2,0-2,1$ эВ, $E_3=6,0-6,1$ эВ) к кластерам с ионами ^{VI}Mg ($E_2=1,8$ эВ, $E_3=5,7$ эВ), мало изменяясь при появлении в кластерах ионов ^{IV}Al . Таким образом, наибольшее влияние на электронную структуру оказывают замещения в октаэдрической подрешетке $^{VI}Mg \rightarrow ^{VI}Al$, приводящие к сужению полосы связывающих состояний при формировании более ионной матрицы, тогда как замещения в тетраэдрической подрешетке $^{IV}Al \rightarrow ^{IV}Mg$ влияют значительно слабее. Отметим, что в работе [Mo, Ching, 1996] на основе неэмпирических самосогласованных расчетов (методом ортогонализированной линейной комбинации атомных орбиталей) получено, что при низких степенях обращения ширина $O2s$ – и $O2p$ –подполос, напротив, увеличивается с ростом δ , что, по нашему мнению, противоречит известному факту сужения энергетических зон кристаллов при увеличении степени ионности химической связи структуры [West, 1988].

Полученные результаты позволяют ожидать заметных изменений спектров валентной полосы шпинелей, в том числе природных образцов, за счет частичного обращения структуры. Можно предполагать, что для обсуждавшихся выше образцов из работы [Lucchesi, 1998] наиболее существенные вариации энергетического спектра кислородных атомов будут происходить в группе I, структурные преобразования в которой связаны с изменением степени обращения; в группе II следует ожидать изменений

спектра, связанных с присутствием ионов $^{VI}Fe^{3+}$ (обсуждались нами ранее [Щапова и др., 2000]).

Зона проводимости (ЗП) шпинелей образована $3s$, $3p$ -состояниями атомов ^{VI}Al , ^{IV}Al , ^{VI}Mg , ^{IV}Mg . Наиболее низко по энергии расположены орбитали, представляющие собой суперпозицию состояний $^{VI}Al3s$ и $^{IV}Al3s$ (с небольшим примешиванием $3p$ -состояний ^{VI}Al , ^{IV}Al); орбитали ^{VI}Mg , ^{IV}Mg $3s$, $3p$ и ^{VI}Al , ^{IV}Al $3p$ расположены в глубине ЗП. Таким образом, межзонные переходы в шпинели обусловлены переходами $O2p \rightarrow ^{VI}Al$, $^{IV}Al3s$; величина энергетического зазора между данными состояниями в нормальной шпинели составляет 8,76 эВ (см. рис.3). Специальные расчеты края фундаментального оптического поглощения, выполненные нами в модели переходного состояния [Slater, 1971], дали значение 8,93 эВ. Отметим, что природа оптического поглощения вблизи фундаментального края шпинели остается не до конца изученной, что связано прежде всего со сложностью экспериментального разделения межзонных и экситонных переходов в $MgAl_2O_4$ – как и в родственных оксидах MgO и Al_2O_3 . Полученная нами величина 8,93 эВ хорошо согласуется с экспериментально определенной энергией 8,9 эВ [Bortz, 1990] второго пика в VUV-спектре отражения монокристаллов синтетической шпинели; первый пик 7,8 эВ, согласно [Bortz, 1990], связан с экситонным поглощением. Поскольку при замещениях в октаэдрической подрешетке шпинели $^{VI}Mg \rightarrow ^{VI}Al$ полоса валентных состояний сужается, а структура и энергетическое положение дна зоны проводимости практически не меняется, локальные значения ширины запрещенной зоны обращенных фрагментов возрастают. Величина энергетического интервала между $O2p$ и ^{VI}Al , $^{IV}Al3s$ -состояниями увеличивается до 9,5-9,6 эВ в кластерах с ионами ^{VI}Mg в октаэдрических позициях (содержащих атомы кислорода $O(^{VI}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{IV}Mg)$ и $O(^{VI}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{IV}Al)$) и до 9,2 эВ в кластере с ионами ^{IV}Al в тетраэдрической координации (содержащем атомы кислорода $O(^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{IV}Al)$). Учитывая, что с ростом степени обращенности в структуре шпинели растёт концентрация указанных типов атомов кислорода, ширина запрещенной зоны шпинели должна возрастать при обращении. Этот результат не согласуется с данными расчетов [Mo, Ching, 1996], которые предсказывают уменьшение E_g с ростом δ при $\delta < 0,5$ ($E_g=5,80$ эВ при $\delta=0$, $E_g=4,84$ эВ при $\delta=0,5$) и увеличение

E_g при $\delta > 0,5$. Заметим, однако, что рост неупорядоченности структуры при обращении шпинели может приводить к изменению характеристик экситонов и уширению наблюдаемого экситонного края оптического поглощения, подобно тому, как это имеет место при переходе от кристаллического к аморфному SiO_2 . Таким образом, наши данные позволяют сделать вывод об уширении истинной ширины запрещенной зоны в обращенной структуре шпинели, однако вопросы физической природы фундаментального края и ее зависимости от степени обращения шпинели требуют дальнейшего экспериментального изучения.

Эффективные заряды атомов и особенности химической связи. В табл. 3 приведены значения эффективных зарядов q ионов, рассчитанные пространственным интегрированием электронной плотности кластеров по методике [Рыжков, 1998], а также величины степени ионности e химической связи катионов с кислородом, определяемые как отношение эффективного заряда к формальной степени окисления катиона. Значения q , отражающие пространственную локализацию электронов на атомах, соответствуют используемым в структурной химии понятиям “собственного” или “физического” заряда [Бацанов, 1988] и могут служить мерой ионности химической связи. Рассчитанные значения эффективных зарядов получены существенно меньшими формальных степеней окисления ионов. Величины ионности связи катионов $^{\text{VI}}\text{Al}$ и $^{\text{IV}}\text{Mg}$ в нормальной структуре равны, соответственно, 0,72 и 0,66. Сравнение результатов расчета различных кластеров показывает, что изменение состава второй координационной сферы этих катионов незначительно

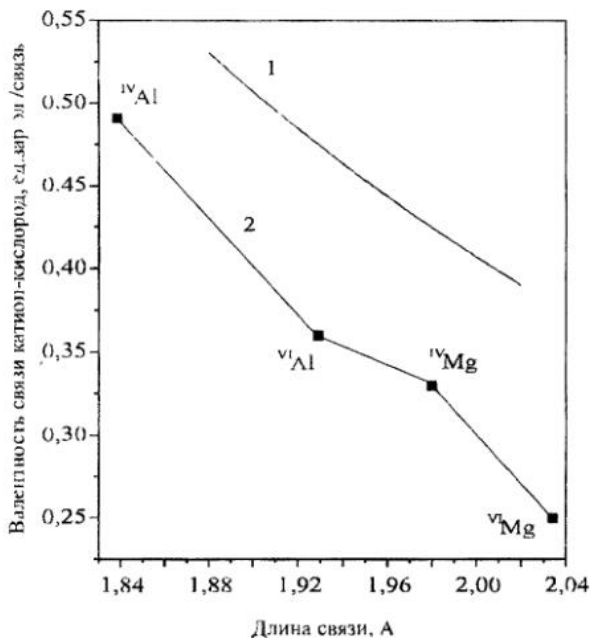
влияет на значения $\epsilon_{\text{VI Al}}$ и $\epsilon_{\text{IV Mg}}$, в отличие, например, от примесных ионов железа в шпинели, для которых ранее нами были обнаружены значительные изменения эффективного заряда при варьировании состава его второй координационной сферы [Щапова и др., 2000]. Следует отметить также, что электронные конфигурации и эффективные заряды ионов $^{\text{IV}}\text{Al}$, расположенных в центре и на периферии кластеров, практически совпадают, что также отличает данные катионы от катионов железа [Вотяков и др., 2002] и дает возможность анализировать особенности химической связи шпинели с привлечением периферийных атомов. Средние значения эффективных зарядов и степеней

ионности катионов по всем выполненным расчетам приведены в табл. 3.

Частичное обращение структуры приводит к изменению характеристик химической связи катионов и кислорода. Переход катионов Al из окта- в тетраэдрическую координацию приводит к уменьшению его эффективного заряда и снижению степени ионности связи от 0,72 до 0,65. Аналогично, переход катионов Mg из тетра- в октаэдрическую координацию приводит к росту эффективного заряда и степени ионности связи от 0,67 до 0,75. Наибольшей степенью ионности связи, таким образом, характеризуются катионы магния $^{\text{VI}}\text{Mg}$ в октаэдрической координации, а наиболее ковалентной является связь с кислородом катионов алюминия $^{\text{IV}}\text{Al}$ в тетраэдрической координации. Изменение характеристик химической связи в шпинели может быть проиллюстрировано также с помощью понятия валентности связи [Вест, 1988], характеризующего число электронов, принимающих участие в образовании отдельной ионно-ковалентной связи. Одно из преимуществ приближения валентности связи состоит в том, что в нем каждая связь рассматривается индивидуально, и, следовательно, могут быть учтены различия в координационном окружении катионов, искажения и дефекты. Определение валентности связи аналогично определению валентного усилия связи в правиле электростатических валентностей Полинга для ионных соединений; для случая, когда все связи катиона одинаковы, валентность связи может быть рассчитана как отношение заряда катиона к его координационному числу. Используя полученные в расчетах значения эффективных зарядов катионов, получаем, что при частичном обращении структуры шпинели валентности связи катионов Al и Mg в шпинели изменяются соответственно от 0,36 ($^{\text{VI}}\text{Al}$) до 0,49 ед.зар.эл./связь ($^{\text{IV}}\text{Al}$) и от 0,33 ($^{\text{IV}}\text{Mg}$) до 0,25 ед.зар.эл./связь ($^{\text{VI}}\text{Mg}$) (см. табл. 3). Для сравнения, если принять в качестве зарядов катионов их формальные степени окисления, валентности связи равны 0,50 ($^{\text{VI}}\text{Al}$), 0,75 ($^{\text{IV}}\text{Al}$), 0,50 ($^{\text{IV}}\text{Mg}$) и 0,33 ед.зар.эл./связь ($^{\text{VI}}\text{Mg}$). Рассчитанные нами равновесные длины связей катион-кислород позволяют сравнить полученные данные с известной корреляционной зависимостью валентности связи от ее длины (рис. 5). Из рис. 5 видно, что рассчитанные значения валентности связей Al и Mg лежат ниже известной корреляционной кривой для изоэлектрон-

Таблица 3
Значения эффективных зарядов ионов, степени ионности и валентности химической связи катион-кислород по данным расчета различных кластеров

Ион	Эффективный заряд q иона в кластере, ед.зар.эл., степень ионности ε химической связи с кислородом, отн.ед					Валентность связи катион-кислород, ед. зар. эл /связь
	$[^{VI}Al_{центр}^{IV}Mg_6^{VI}Al_6O_{38}]^{43-}$	$[^{VI}Mg_{центр}^{IV}Mg_6^{VI}Al_6O_{38}]^{44-}$	$[^{VI}Al_{центр}^{IV}Al_6^{VI}Al_6O_{38}]^{37-}$	$[^{VI}Mg_{центр}^{IV}Al_6^{VI}Al_6O_{38}]^{38-}$	Средние значения по расчетам разных кластеров	
$^{VI}Al_{центр}$	q=2,15 ε=0,72	-	q=2,12 ε=0,71	-	q=2,14 ε=0,72	0,36
$^{VI}Mg_{центр}$	-	q=1,50 ε=0,75	-	q=1,48 ε=0,74	q=1,49 ε=0,75	0,25
$O(^{IV}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$	q=-1,40	-	-	-	-	-
$O(^{IV}Mg, ^{VI}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$	-	q=-1,40	-	-	-	-
$O(^{IV}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$	-	-	-	-	-	-
$O(^{IV}Al, ^{VI}Mg, ^{VI}Al, ^{VI}Al)$	-	-	q=-1,42	-	-	-
^{IV}Mg	q=1,32 ε=0,66	q=1,33 ε=0,67	-	q=-1,41	q=1,33 ε=0,67	0,33
^{IV}Al	-	-	q=1,95 ε=0,65	q=1,95 ε=0,65	q=1,95 ε=0,65	0,49
^{VI}Al (на периферии кластера)	q=2,16 ε=0,72	q=2,17 ε=0,72	q=2,13 ε=0,71	q=2,13 ε=0,71	q=2,15 ε=0,72	-



ных ионов элементов второго периода, поскольку при расчете валентности связей были взяты не формальные степени окисления, а рассчитанные эффективные заряды катионов. В то же время качественно верно воспроизводится эффект уменьшения валентности связи при переходе от Al к Mg. При этом для каждого типа катионов наблюдается уменьшение валентности связи с ростом координационного числа. Таким образом, в целом полученные результаты соответствуют классическим представлениям об изменении характеристик связи при изменении конфигурации ближнего порядка [Вест, 1988]; полученные данные о валентности связи катионов Al и Mg в различных координациях могут быть использованы в дальнейшем при моделировании структурных фрагментов шпинели с искаженными и дефектными полиэдрами и для интерперетации спектроскопических результатов.

Для оценки эффективной степени ионности частично обращенных шпинелей рассчитывали усредненное на формульную единицу значение $\langle \epsilon \rangle$ по формуле:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{3} \left((1-\delta) \epsilon_{\text{IV}^{\text{Mg}}} + \delta \epsilon_{\text{IV}^{\text{Al}}} + (2-\delta) \epsilon_{\text{VI}^{\text{Al}}} + \delta \epsilon_{\text{VI}^{\text{Mg}}} \right) \quad (5)$$

которая для нормальной структуры переходит в использованную нами ранее [Вотьяков и др., 2002] формулу $\langle \epsilon \rangle = 1/3(\epsilon_{\text{A}} + 2\epsilon_{\text{B}})$ ($\epsilon_{\text{A}}, \epsilon_{\text{B}}$ — СИ связей А-О и В-О шпинели AB_2O_4). График полученной зависимости величины от степени обращенности структуры показан на рис. 2г. Как отмечалось выше, переход части Mg в октаэдры при обращении повышает степень ионности структуры, тогда как переход части ионов

Рис. 5. Валентность химической связи катион-кислород в зависимости от ее длины.

1 — универсальная корреляционная зависимость валентности связи от ее длины для изоэлектронных ионов элементов второго периода [Вест, 1988]; 2 — результаты расчета для катионов Al и Mg в окта- и тетрапозициях.

Al в тетраэдры действует противоположно, уменьшая. В результате эффективная степень ионности шпинели изменяется при обращении пренебрежимо мало: за счет более выраженного влияния катионов Mg среднее значение $\langle \epsilon \rangle$ увеличивается от 0,6957 до 0,6970 при изменении δ от 0 до 0,20. Таким образом, в отличие от заметных вариаций эффективной степени ионности для шпинелей различного состава [Вотьяков и др., 2002], изменение обращенности структуры мало влияет на указанную величину. Применительно к образцам природных шпинелей из работы [Lucchesi, 1998] можно заключить, что наиболее существенно степень ионности должна изменяться в группе II, характеризующейся изменениями состава при замещениях $\text{VI}^{\text{Fe}^{3+}} \rightarrow \text{VI}^{\text{Al}^{3+}}$, тогда как в группе I, структурные преобразования в которой связаны, в основном, с изменениями обращенности, степень ионности химической связи практически не должна изменяться.

Для оценки корректности использованных подходов и структурных моделей рассчитывали суммарный заряд формульной единицы шпинелей по соотношению:

$$\Delta q = (1-\delta) q_{\text{IV}^{\text{Mg}}} + \delta \epsilon_{\text{IV}^{\text{Al}}} + (2-\delta) q_{\text{VI}^{\text{Al}}} + \delta q_{\text{VI}^{\text{Mg}}} + \sum_i x_i q_{\text{O}_i},$$

которое для нормальной шпинели совпадает с использованным нами ранее [Вотьяков и др., 2002] выражением $\Delta q = q_{\text{A}} + 2q_{\text{B}} - 4q_{\text{O}}$. Для шпинели с $\delta=0$ суммарный заряд катионной подрешетки составляет 5,61 ед. зар. эл./форм. ед., суммарный заряд кислородных атомов равен 5,60 ед. зар. эл./форм. ед., так что заряды анионов и катионов практически компенсируют друг друга ($|\Delta q|=0,01$ ед. зар. эл./форм. ед.). С ростом δ суммарный заряд катионов практически не меняется, а рассчитанный суммарный заряд атомов кислорода несколько уменьшается (равен 5,46 при $\delta=0,20$) вследствие того, что суммирование заряда проводилось только по четырем типам атомов кислорода, которые не полностью охватывают многообразие их структур-

ных типов (как указывалось выше, при $\delta=0,20$ они охватывают 97% от общего количества атомов кислорода частично обращенной шпинели). Предполагая на основании слабой зависимости эффективных зарядов кислорода от катионного окружения (см. табл. 3), что эффективные заряды оставшихся 3% атомов кислорода близки к значениям зарядов структурных типов № 1, 2, 5 и 6 (полагая для определенности, что они имеют среднее значение 1,41 ед. зар. эл.), для шпинелей со степенями обращения $\delta < 0,20$ получаем $|\Delta q| < 0,02$ ед. зар. эл./форм. ед. Полученная величина значительно ниже значения $|\Delta q|=0,1$ ед. зар. эл./форм. ед., принятой нами ранее [Вотьяков и др., 2002] в качестве «предела погрешности» суммарного заряда формульной единицы природных шпинелей, что свидетельствует о корректности использованных подходов и структурных моделей.

Выводы. Таким образом, в настоящей работе в рамках кластерной модели установлены параметры ближнего порядка, характеристики электронного строения и особенности химической связи частично обращенной благородной шпинели. Рассчитанные значения межатомных расстояний релаксированных структур обращенной шпинели находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Выполнен сравнительный анализ электронного строения катионов алюминия и магния в окта- и тетра-позициях шпинели; проанализированы изменения эффективных зарядов, ионности и валентности химической связи при обращении структуры.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, коды проектов 01-05-65214, 03-05-64328, 04-05-64346, 04-05-96016-р2004урал, а также по программе ОНЗ №10 «Экспериментальные исследования физико-химических проблем геологических процессов».

Список литературы

Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии (справочное пособие). М.: Издательство стандартов, 1986. 240 с.

- Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч.1. М.: Мир. 1988. 558 с.
- Вотьяков С.Л., Щапова Ю.В., Чапуркин И.С. и др. Степень ионности связи металл-кислород в хромшпинелидах по данным квантово-химических расчетов // Докл. РАН. 2002. Т. 383. № 2. С. 236-240.
- Вотьяков С.Л., Поротников А.В., Щапова Ю.В. и др. Атомная и электронная структура ближнего порядка примесей замещения в благородной шпинели по данным квантово-химических расчетов // Докл. РАН. 2003. Т. 393. № 3. С. 1-6.
- Рыжков М.В. Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах в молекулах, кластерах и твердых телах // Ж. структ. хим. 1998. Т. 39. № 6. С. 1134-1140.
- Щапова Ю.В., Юрьева Э.И., Рыжков М.В. и др. Квантовохимические расчеты в минералогии: моделирование электронного строения и параметров межатомных спектров. Миасс: Изд-во ИМин, 2000. 90 с.
- Averill F.V., Ellis D.E. An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Applications to FeCl_4J // Chem. Phys. 1977. V. 59. P. 6412-6418.
- Bortz M.L., French R.H., Jones D.J. et al. Temperature dependence of the electronic structure of oxides: MgO , MgAl_2O_4 and Al_2O_3 // Physica Scripta. 1990. V. 41. P. 537-541.
- Davidson E.R., Feller D. Basis set selection for molecular calculations // Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 681-696.
- Hazen R.M., Yang H. Effects of cation substitution and order-disorder on P-V-T equations of state of cubic spinels // Amer. Miner. 1999. V. 84. P. 1956-1960.
- Hill R.J., Craig J.R., Gibbs G.V. Systematics of spinel structure type // Phys. Chem. Min. 1979. V. 4. P. 317-340.
- Lucchesi S., Amoriello M., Della Giusta A. Crystal chemistry of spinels from xenoliths of the Alban Hills volcanic region // Eur. J. Mineral. 1998. 10. P. 473-482.
- Mo S.D., Ching W.Y. Electronic structure of normal, inverse, and partially inverse spinels in the MgAl_2O_4 system // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. IS. 23. P. 16555-16561.
- O'Neill H.St., Navrotsky A. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution // Amer. Miner. 1983. V. 68. P. 181-194.
- Slater J.S. The self-consistent-field method in band theory. In: Computational methods in band theory. Eds. P.M. Marcus, J.F. Janak, A.P. Williams. NY: Plenum Press, 1971. P. 447-457.
- Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347-1363.