

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЦИРКОНА И КВАРЦА КАК ПРОДУКТА ЕГО РАДИАЦИОННОЙ МЕТАМИКТИЗАЦИИ

Ю.В. Щапова, С.Л. Вотяков, А.Л. Ивановский

Синтетический ортосиликат циркония ($ZrSiO_4$), аналог природного минерала циркона, являющегося естественным концентратором радиоактивных элементов U и Th [Краснобаев, 1986; Hoskin, Schaltegger, 2003], представляет собой перспективный материал для разработки новых технологий утилизации оружейного плутония и захоронения отработанного ядерного топлива [Ewing, et al., 1995]. Цирконовые стеклокерамики, способные вмещать до 10 вес.% Pu или других высокоактивных радионуклидов, обладают значительными преимуществами (высокой химической стабильностью, термической и радиационной устойчивостью, механической прочностью) по сравнению с боросиликатными стеклами, используемыми в этих целях в настоящее время [Ewing, et al., 1995]. В этой связи в последнее десятилетие исследованиям радиационно-термических преобразований циркона посвящено большое число работ (см., например, обзор [Zircon, 2003]). Установлено, что следствием самооблучения циркона при альфа-распаде примесей актинидов является образование структурных дефектов высокой плотности и аморфных (метамиктных) областей, сопровождаемое, в частности, увеличением степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров, изолированных в решетке исходного кристалла. Указанные процессы носят сложный характер: зависят от дозы облучения, исходной структуры, примесного состава образца, а также могут сопровождаться обратной рекристаллизацией с формированием гетерофазного строения $ZrSiO_4 + SiO_2 + ZrO_2$ [Geisler, 2002; Capitani, et al., 2000; Meldrum, et al., 1998]. Несмотря на интенсивные многолетние исследования, единого мнения о природе метамиктного состояния циркона до сих пор нет. Поскольку метамиктизация циркона вызывает изменение его объема, снижение химической стабильности и механической прочности [Oliver, et al., 1994; Balan, et al., 2001] для потенциального использования данного материала в технологиях утилизации радиоактивных отходов критически

важно построение микроскопической модели его радиационно-термического разупорядочения, включающей атомную и электронную структуру ближнего и среднего порядка аморфизованного материала, особенности химических межатомных взаимодействий в поврежденной структуре, анализ распределения электронной плотности в областях с различной степенью полимеризации кремнекислородной составляющей. Основу построения указанной модели могут составить результаты расчетов атомной и электронной структуры минерала, проведенные с помощью современных неэмпирических методов квантовой теории твердого тела.

Ранее теоретические расчеты атомного и электронного строения высококристаллического циркона были выполнены с использованием метода теории функционала плотности [Rignanese, et al., 2001; Crocombette, Ghaleb, 1998; Guittet, Crocombette, et al., 2001] и путем минимизации энергии в приближении ионного кристалла [Akhtar, Waseem, 2001]. В работах [Geisler, et al., 2003; Devenatam, et al., 2004] представлены результаты моделирования радиационных повреждений структуры циркона методом молекулярной динамики. В работе [Crocombette, 1999] приведены расчеты энергии образования вакансий и дефектов внедрения атомов Si, Zr, O; характеристики собственных вакансионных дефектов рассчитаны в [Williford, et al., 1999]; в [Williford, et al., 2000] представлены результаты моделирования дефектов замещения Pu^{3+} , Pu^{4+} в позиции Zr^{4+} , в том числе с зарядовой компенсацией кислородной вакансией. Полученные данные в хорошем согласии с экспериментом воспроизводят структурные характеристики циркона (длины и углы межатомных связей), предсказывают изменение степени связности SiO_4 -тетраэдров в поврежденной матрице, а также энергии образования и локальные структурные параметры ряда дефектов замещения и внедрения. В то же время в литературе практически не освещены вопро-

сы зонного строения циркона, распределения электронной плотности и особенностей химического связывания атомов в различных кристаллографических направлениях, в частности, обуславливающих анизотропию химической устойчивости циркона [Balan, et al., 2001]. Открытыми остаются вопросы теоретической интерпретации спектроскопических данных по циркону – оптических, люминесцентных, парамагнитных, мессбауэровских [Краснобаев и др., 1988]. Настоящая работа, представляющая собой первую публикацию по квантовохимическому кластерному моделированию циркона, частично восполняет указанный пробел. Ее основными целями являются: (1) выбор и обоснование кластерных моделей для нового объекта – циркона и продукта его радиационной метамиктизации – кварца, (2) отработка методики расчета кластеров и анализа результатов на основе сопоставления экспериментальных и теоретических данных, (3) анализ полученных результатов в сопоставлении с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными.

Метод расчета. Использовался кластерный МО ЛКАО метод Ха-дискретного варьирования в нерелятивистском спин-поляризованном варианте [Averill, Ellis, 1977] с обменно-корреляционным потенциалом Гуннарссона-Лундквиста [Gunnarsson, Lundqvist, 1976] с коэффициентом «альфа» равным 10.0. Базис численных атомных орбиталей (АО), полученных из решения уравнений Хартри-Фока-Слэтера для ионов циркония, кремния и кислорода, включал в себя, наряду с основными, 4s, 4p, 4d, 5s, 5p-орбитали Zr, 3s, 3p-орбитали Si, 2s, 2p-орбитали O. Отметим, что в качестве базисных использовались орбитали ионов, а не нейтральных атомов; применялась процедура оптимизации базиса [Рыжков, Губанов, 1981]. Граничные атомы кислорода в процесс самосогласования не включались, а их заряды и конфигурации имели фиксированные (замороженные) значения, соответствующие атомам в центре кластера. Эффективные интегральные заряды атомов рассчитывали пространственным интегрированием электронной плотности кластеров методом [Рыжков, 1998].

Расчетные кластеры были выбраны с учетом наиболее важных структурных особенностей циркона и кварца, к которым относятся: (1) наличие изолированных тетраэдров SiO₄ в цирконе и полимеризованного кремнекислородного каркаса в кварце; (2) тройная координация

Zr

O Si атомов кислорода в цирконе и Zr

двойная координация мостикового кислорода Si – O – Si в кварце (соответствующие атомы кислорода обозначаются далее как ^{III}O=O(^{IV}Si, ^{VIII}Zr, ^{VIII}Zr) и ^{II}O=O(^{IV}Si, ^{IV}Si)); (3) наличие смешанных цепей полиэдров вдоль оси c в цирконе, обеспечивающих повышенную связность его структуры в направлении [001]; (4) структурная неэквивалентность способа сочленения структурных полиэдров в различных кристаллографических направлениях циркона; (5) присутствие в структуре циркона пустых каналов – потенциальных мест встраивания примесей внедрения.

Центральными атомами расчетных кластеров циркона [Si₄Si₄Zr₆O₄₄]⁴⁴⁺ и альфа-кварца [Si₄Si₄O₁₆]¹²⁻ (рис. 1а, б) выбраны атомы кремния (далее Si_ц) в тетраэдрическом кислородном окружении. Катионы на периферии кластеров формируют вторую координационную сферу Si_ц в соответствии со структурными данными для этих минералов [Finch, Hanchar, 2003; Miake, et al., 1998]. Граничными в кластерах являются атомы кислорода из полиэдров периферийных катионов Si и Zr. Выбранные модельные кластеры позволяют корректно проанализировать электронное строение атомов Si, ^{III}O и ^{II}O центральных тетраэдров и экстраполировать полученные для них характеристики на таковые для атомов в объеме бесконечного кристалла. Подобная экстраполяция основана на том, что моделируемые химические взаимодействия для ионно-ковалентных соединений типа циркона и кварца сосредоточены, в основном, в пределах первой и второй координационных сфер центрального атома [Губанов и др., 1984; Щапова и др., 2000]. Параметры периферийных катионов Si и Zr, кислородное окружение которых в кластерах является частично граничным (то есть имеют место оборванные связи) и несет на себе избыточный отрицательный заряд, могут быть использованы для анализа химической связи в кристалле лишь в первом качественном приближении.

Первая координационная сфера катиона Si_ц в структуре циркона (см. рис. 1,а) представляет собой искаженный кислородный тетраэдр (тетрагональный дисфеноид), вытянутый в направлении [001]; межатомные расстояния Si-O равны 1.622 Å, внутритетраэдрические углы

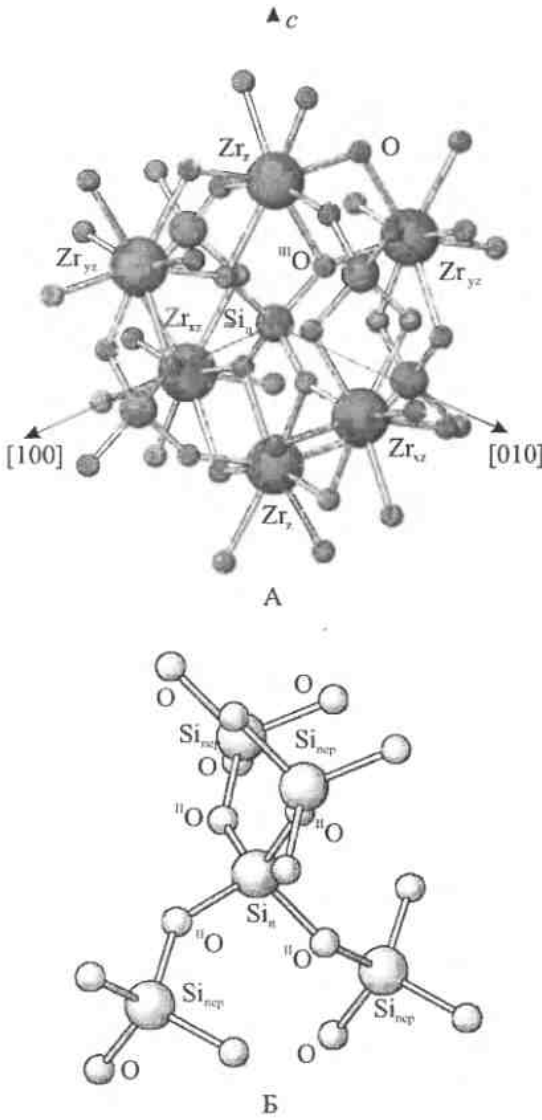
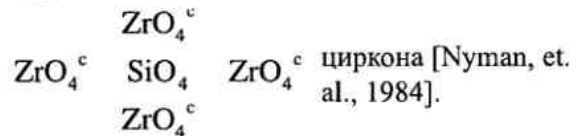


Рис.1. Кластерные модели, использованные при расчете электронного строения циркона (а – фрагмент структуры $[Si_u Si_4 Zr_6 O_{44}]^{44+}$) и альфа-кварца (б – $[Si_u Si_4 O_{16}]^{12-}$).

O-Si-O составляют 97.00 и 116.04° [Finch, Nanchar, 2003]. Вторая координационная сфера кремния образована шестью атомами циркония: два из них лежат на кристаллографической оси c (оси кластера z) на расстоянии 2.991 \AA (далее Zr_z), а остальные четыре – на расстоянии 3.626 \AA в плоскостях $\langle 100 \rangle$ (плоскостях xz и yz кластера, далее Zr_{xz} и Zr_{yz} рис.1а). Кислородное окружение атомов Zr – додекаэдрическое, с межатомными расстояниями $Zr-O$, равными 2.130 \AA (для четырех атомов O) и 2.269 \AA (для остальных четырех атомов O). Циркониевый додекаэдр можно представить в виде двух вставленных друг в друга тетраэдров ZrO_4 , один из которых вытянут ($Zr-O=2.269 \text{ \AA}$), а другой сжат ($Zr-O=2.130 \text{ \AA}$) вдоль оси c (обозначаются далее в соответствии с [Rios, et. al., 2000] как ZrO_4^c – вытянутый, «elongated» и ZrO_4^c – сжатый, «compressed»). Все атомы кислорода центрального тетраэдра SiO_4 имеют тройную координа-

цию $III O=O(IV Si, VIII Zr_z, VIII Zr_{xz, yz})$; они одновременно принадлежат тетраэдрам ZrO_4^c и ZrO_4^c . Из рис. 1а видно, что в центральной части кластера (вдоль оси c) присутствует характерный для структуры циркона фрагмент цепи перемежающихся полиэдров SiO_4 и ZrO_8 , связанных общими ребрами; между цепями полиэдров SiO_4 и ZrO_8 присутствуют незанятые каналы. В рамках представления структуры в модели тетраэдров ZrO_4^c и ZrO_4^c в центральной части кластера присутствует фрагмент изолированной цепи связанных общими ребрами тетраэдров SiO_4 и ZrO_4^c .

В кристаллографических направлениях $[100]$ и $[010]$ центральный тетраэдр кластера соединяется общими вершинами с полиэдрами ZrO_8 атомов Zr_{xz} , Zr_{yz} , что воспроизводит способ соединения додекаэдров ZrO_8 в структуре циркона в цепи. Используя модель тетраэдров ZrO_4^c и ZrO_4^c , можно видеть на рис. 1а, что центральный тетраэдр связан вершинами с четырьмя ZrO_4^c тетраэдрами кластера (двумя в направлении $[100]$ и двумя в направлении $[010]$), то есть кластер в его центральной части корректно описывает фрагмент разветвленного тетраэдрического каркаса



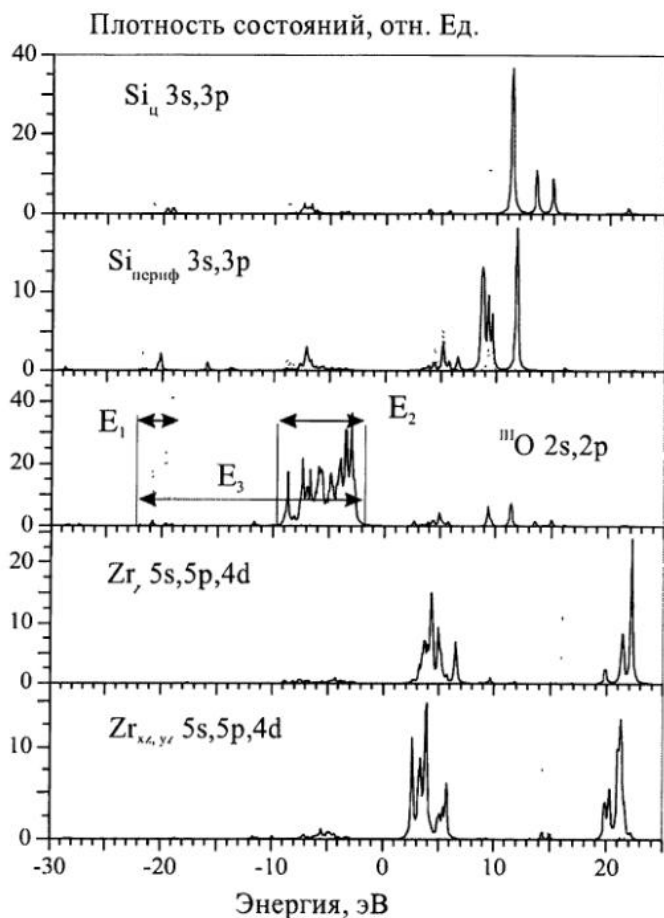
Таким образом, для полного описания первой и второй координационных сфер центрального атома Si_u с учетом основных особенностей структуры циркона достаточно включения в расчетный кластер одного тетраэдра SiO_4 и шести додекаэдров ZrO_8 . Дополнительно к

указанным выше полиэдрам для обеспечения присутствия в кластере атомов кремния кроме центрального (что особенно важно при моделировании в дальнейшем примесей и искажений в позиции центрального атома), в кластер включены еще четыре SiO_4 -тетраэдра, атомы кремния которых удалены от центрального атома Si_c на расстояние 3.626 Å, равное таковому для атомов Zr второй координационной сферы. Заметим, что указанные SiO_4 -тетраэдры в совокупности с ZrO_4 -тетраэдрами, расположенными на оси *c*, формируют оборванные участки SiO_4 - ZrO_4 - SiO_4 «второго тетраэдрического каркаса» на периферии кластера [Nyman, et. al., 1984].

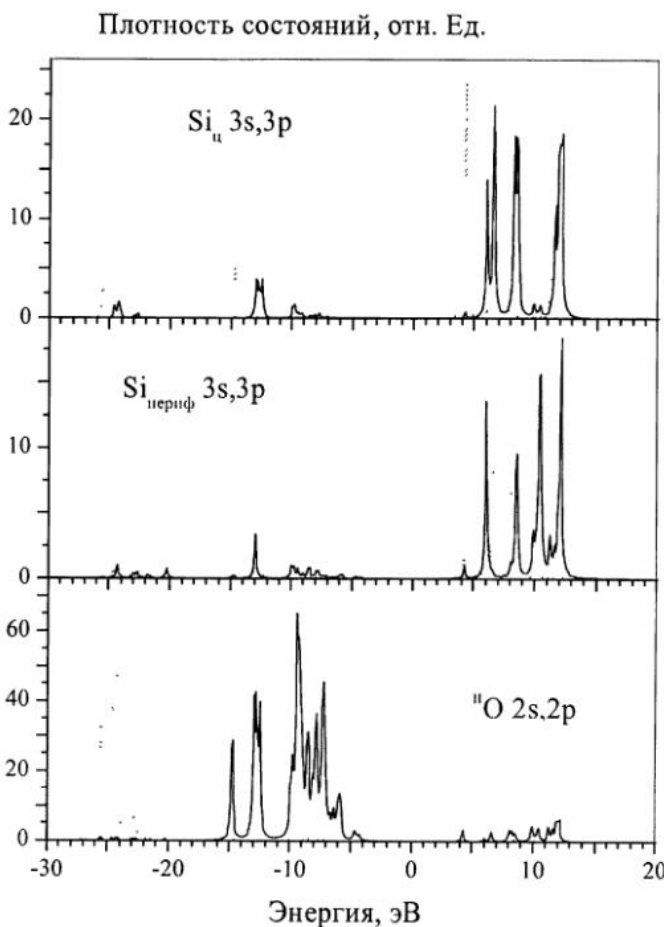
Кластер $[\text{Si}_c\text{Si}_4\text{O}_{16}]^{12-}$ (рис.1,б), моделирующий альфа-кварц, образован центральным тетраэдром Si_cO_4 в окружении четырех SiO_4 -тетраэдров; расстояния Si-O составляют 1.607 и 1.610 Å; углы Si-O-Si равны 143.67°. Все кислороды центрального тетраэдра являются мостиковыми $^{\text{II}}\text{O}=\text{O}(^{\text{IV}}\text{Si}, ^{\text{IV}}\text{Si})$.

Спектры парциальных плотностей электронных состояний атомов кислорода, кремния и циркония в цирконе и кварце приведены на рис.2 а,б. Верхняя часть валентной полосы обоих мине-

Рис.2. Парциальные спектры плотности 3s, 3p-электронных состояний кремния (центрального и периферийного), 5s, 5p, 4d-электронных состояний циркония и 2s, 2p-электронных состояний кислорода в структуре циркона (а) и альфа-кварца (б). Пунктиром показаны s-состояния атомов.



А



Б

ралов образована 2s, 2p-состояниями атомов кислорода, что типично для большинства оксидов. К указанным состояниям примешиваются 3s, 3p-состояния кремния, а в цирконе – дополнительно 4d-состояния циркония. Ширина E_1 O2s-подзоны в цирконе составляет 1.8 эВ, ширина E_2 O2p-подзоны – 6.0 эВ; общая ширина полосы кислородных состояний $E_3 = 18.1$ эВ. Состояния 4s и 4p циркония образуют узкие пики в глубине валентной зоны, причем их положение несколько различно для атомов циркония, расположенных на оси z (Zr_z) и в плоскостях (xz) и (yz) ($Zr_{xz,yz}$) кластера: 4s- Zr_z и 4s- $Zr_{xz,yz}$ -состояния лежат на глубине 44.3 эВ и 45.1 эВ от потолка валентной полосы, соответственно; 4p- Zr_z и 4p- $Zr_{xz,yz}$ лежат на глубине 24.6 эВ и 25.5 эВ, соответственно. Приведенные данные удовлетворительно согласуются с результатами расчета циркона методом DFT-LDA [Rignanese, et. al., 2001], где получены значения $E_1 = 1.8$ эВ, $E_2 = 8.0$ эВ, $E_3 = 18.0$ эВ, а глубина залегания 4s-, 4p- Zr равна 47.1 эВ и 25.5 эВ. Основные отличия результатов связаны с более узкой зоной 2p-состояний в нашем расчете по сравнению с цитированной работой (6.0 эВ по сравнению с 8.0 эВ) при совпадении значений общей ширины кислородных состояний и ширины O2s-подзоны, а также с низкоэнергетическим сдвигом (на 2.0-2.8 эВ) пиков 4s- Zr_z и 4s- $Zr_{xz,yz}$ при совпадении глубины залегания пика 4p- Zr_z .

В кварце полоса кислородных состояний и ее подзоны являются более широкими, чем в цирконе: $E_1 = 3.0$ эВ, $E_2 = 9.0$ эВ, $E_3 = 19.8$ эВ. Верхняя часть O2p-подзоны представляет собой несвязывающие, нижняя часть – связывающие O2p-состояния; в области связывающих состояний к низшим по энергии молекулярным ор-

биталлям примешиваются Si 3s-орбитали, к более высоко лежащим – Si 3p-орбитали. Рассчитанный спектр кислородных состояний кварца хорошо воспроизводит структуру его валентной полосы, которая детально изучалась экспериментально и теоретически в большом числе работ (см., например, обзор [Griscorn, 1977], расчетную работу [Xu, Ching, 1999]). Сравнение с экспериментальным рентгеновским фотоэлектронным спектром валентной полосы кварца [Barr, 1991] показывает хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных (Рис.3).

Сравнение рис.2 а и б показывает, что спектры плотности состояний атомов кислорода в цирконе и кварце заметно различаются: для ^{18}O характерно сужение спектра кислородных состояний по сравнению с ^{16}O ($\Delta E_1 = 1.2$ эВ, $\Delta E_2 = 3.0$ эВ, $\Delta E_3 = 1.7$ эВ). Этот результат согласуется с данными [Зацепин и др., 1997], согласно которым формирование высокополимеризованных структур с трехкоординированным кислородом сопровождается сужением энергетических зон кислородных состояний и в стеклообразных фосфатах. Можно предполагать, что указанный эффект обусловлен увеличением степени ионности структуры и уменьшением гибридизации орбиталей кислорода в цирконе по сравнению с кварцем. Предположение об увеличении степени ионности химической связи за счет увеличения отрицательного заряда на атомах кислорода подтверждается экспериментальными данными [Guittet, et. al., 2001], где в спектрах РФЭС основных уровней зарегистрирован сдвиг на 1.4 эВ линии O1s кислорода в цирконе ($E_{cb} = 531.3$ эВ) относительно ее положения в кварце ($E_{cb} = 532.7$ эВ).

Нижние вакантные состояния в цирконе образованы Zr 4d-орбиталями, положение которых несколько различно для структурно-неэквивалентных атомов Zr_z и $Zr_{xz,yz}$ кластера. Состояния 4d отстоят от потолка валентной полосы на 5.9 эВ и имеют ширину 3.3 эВ; состояния $Zr_{xz,yz}$ 4d отстоят от потолка валентной полосы на 5.4 эВ и имеют ширину 3.1 эВ. Общая ширина полос 4d, 5s-состояний Zr_z и $Zr_{xz,yz}$ состав-



Рис.3. Рентгеновский фотоэлектронный спектр O2p-полосы валентной зоны кварца [Barr, 1991].

ляет, соответственно, 12.9 эВ и 11.7 эВ; рассчитанная структура вакантных состояний в цирконе удовлетворительно согласуется с данными рентгеновских спектров поглощения сплавов $(ZrO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$ [Lucovsky, et al., 2001]. Таким образом, в первом приближении ширина оптической запрещенной зоны в цирконе может быть оценена величиной 5.4 эВ-5.9 эВ, что согласуется с экспериментальными данными оптического поглощения природных цирконов [Краснобаев и др. 1988]. Более строгие оценки требуют проведения расчетов в модели переходного состояния, а также привлечения расширенных кластерных моделей, включающих в себя вторую координационную сферу атомов Zr_z и $Zr_{xz,yz}$.

Эффективные заряды атомов и особенности химической связи. Значения эффективных зарядов атомов и степени ионности ϵ химической связи катион-кислород приведены в табл.1. Значения ϵ определяли отнесением эффективного заряда катиона к его формальной степени окисления. Эффективный заряд катиона Si_u в альфа-кварце выше, чем в цирконе, тогда как заряды атомов кислорода в кварце имеют более низкие значения, чем в цирконе. Эти данные позволяют заключить, что химическая связь кремния в кварце является более ионной

($\epsilon=0,643$), чем в цирконе ($\epsilon=0,627$). Соотношение зарядов кремния в двух исследованных минералах (табл.1) согласуется с эмпирическим правилом изменения ионности-ковалентности химической связи катионов в сложных оксидах [Bagt, 1991], согласно которому катион, характеризующийся более высокой ионностью в исходном простом оксиде, повышает свою степень ионности в сложном оксиде, а катион, формирующий исходно более ковалентную связь (в данном случае это кремний в SiO_2) дает увеличение ковалентности в сложном оксиде. Полученные нами соотношения зарядов кремния и кислорода ($q^{Si}(\text{кварц})/q^{Si}(\text{циркон})=1.025$ и $q^O(\text{кварц})/q^O(\text{циркон})=1.035$) несколько меньше таковых (1.062 и 1.167, соответственно), рассчитанных в работе [Guittet, et. al., 2001]. Заметим, что заряды атомов в цитированной работе были вычислены на основе рассчитанных методом DFT-LDA распределений заряда путем простого приписывания зарядовой плотности каждой точки пространства геометрически ближайшему атому без детального анализа топологии этого распределения. Очевидно, что распределение электронного заряда ρ в межъядерном пространстве катион-кислород несимметрично, в связи с чем вычисленные нами соотношения зарядов по методике интегрирования электрон-

Таблица 1

Значения эффективных зарядов ионов и степени ионности химической связи катион-кислород по данным расчета кластеров циркона и альфа-кварца

Ион	Эффективный заряд q иона в кластере, ед.зар.эл., степень ионности ϵ^{**} химической связи с кислородом, отн ед	
	Циркон, кластер $[Si_uSi_4Zr_6O_{44}]^{4+}$	Альфа-кварц, кластер $[Si_uSi_4O_{16}]^{12}$
$Si_{центр}$	$q=2,509$ $\epsilon=0,627$	$q=2,571$ $\epsilon=0,643$
O	$q=-1,282$	$q=-1,239$
Zr_z	$q=2,868$ $\epsilon=0,717$	-
$Zr_{xz,yz}$	$q=2,775$ $\epsilon=0,694$	-
$Si_{периф}$	$q=2,287$ $\epsilon=0,572$	$q=2,434$ $\epsilon=0,609$
? q^* , ед.зар.эл.	+0,202	-0,093

Примечание. $^*) ?q$ – суммарный заряд формульной единицы минерала, равный

$$\Delta q = q_{Si_u} + \frac{q_{Zr_z} + q_{Zr_{xz,yz}}}{2} - 4q_O \text{ для циркона и } \Delta q = q_{Si_u} - 2q_O \text{ для кварца.}$$

$^{**})$ Значения ϵ определены как отношение эффективного заряда катиона к его формальной степени окисления в ионной модели.

ной плотности по областям пространства [Рыжков, 1998], ограниченным минимальным уровнем ρ , более корректны.

Для выяснения причин более высокого ионного заряда атомов кремния в кварце нами проанализированы заселенности перекрывания орбиталей кремний-кислород (табл.2), характеризующие степень ковалентности химической связи. Из табл.2 видно, что заселенности перекрывания O2s-орбиталей с состояниями $Si_{\parallel} 3s$, 3p имеют более высокие значения в кварце, чем в цирконе, однако доминирующие заселенности перекрывания O2p-орбиталей с указанными состояниями более высоки в цирконе. В результате суммарная заселенность перекрывания в цирконе составляет 0.917, а в кварце она равна 0.880. При этом электронная конфигурация кремния (с заселенностями перекрывания по анализу Малликена) меняется от $Si 3s^{0.584} 3p^{0.946}$ (в цирконе) до $Si 3s^{0.492} 3p^{0.824}$ (в кварце), откуда видно, что 3s, 3p орбитали Si в цирконе заселены больше, чем в кварце. Таким образом, повышение степени ковалентности связи кремний-кислород при переходе от кварца к циркону обеспечивается ростом ковалентного смешивания валентных состояний Si 3s, 3p с O2p-орбиталями кислорода.

Заряды атомов циркония в кластере $[Si_3Zr_6O_{44}]^{44-}$ составляют 2.868 ед.зар.эл. (для Zr_z) и 2.775 ед.зар.эл. (для $Zr_{xz,yz}$). Степень ионности связи циркония с кислородом $e=0.694-0.717$ существенно выше, чем для кремния. Электронные конфигурации атомов циркония Zr_z и $Zr_{xz,yz}$,

положение которых различно по отношению к Si, различаются: $Zr_z 5s^{0.098} 5p^{0.046} 4d^{1.106}$ и $Zr_{xz,yz} 5s^{0.098} 5p^{0.038} 4d^{1.176}$. Видно, что s-орбитали заселены одинаково, заселенность p-орбиталей выше для атомов циркония на оси z, заселенность 4d-орбиталей ниже у атомов на оси z. В результате этого как малликеновский заряд, так и интегральный заряд атомов циркония на оси z оказывается выше, что позволяет предполагать более высокий вклад ионной составляющей в данном случае. Это заключение подтверждается также заметно более высокими заселенностями перекрывания $Zr_{xz,yz} 4d-O2p$ для атомов циркония, лежащих на гранях элементарной ячейки по сравнению с атомами $Zr_z 4d-O2p$, лежащими на ребре z. Более ионная связь атомов Zr_z с кислородом центрального тетраэдра обеспечивается уменьшением ковалентной составляющей за счет снижения заселенности перекрывания его 4d-орбиталей с состояниями кислорода O2p. Таким образом, результаты расчета указывают, что параметры химической связи кремнекислородного тетраэдра с циркониевыми полиэдрами заметно различаются в различных кристаллографических направлениях в зависимости от способа структурно-химического связывания их полиэдров с центральным тетраэдром (общими ребрами для Zr_z и общими вершинами для $Zr_{xz,yz}$): наибольшей ионностью характеризуется связь Zr_z-O в направлении оси z. В то же время, необходимо иметь в виду, что данные эффекты могут быть частично обусловлены и различиями в координ-

Таблица 2

Заселенности перекрывания орбиталей кремний-кислород и циркон-кислород по данным расчета кластеров циркона и кварца

Орбитали	Заселенности перекрывания	
	Циркон, кластер $[Si_3Zr_6O_{44}]^{44-}$	Альфа-кварц, кластер $[Si_3Si_4Zr_6O_{16}]^{12-}$
$Si_{\parallel} 3s-O2s$	-0,009	0.0372
$Si_{\parallel} 3p-O2s$	0,0542	0.0924
$Si_{\parallel} 3s-O2p$	0,3118	0.2658
$Si_{\parallel} 3p-O2p$	0,5604	0.4846
$Zr_z 5s-O2p$	0,0386	-
$Zr_z 5p-O2p$	0,0216	-
$Zr_z 4d-O2p$	0,1932	-
$Zr 5s-O2p$	0,0374	-
$Zr 5p-O2p$	-0,0414	-
$Zr 4d-O2p$	0,2946	-

нации их граничных атомов кислорода; детальный анализ химической связи Zr-O требует привлечения расширенных кластерных моделей.

С использованием рассчитанных значений эффективных зарядов атомов в рамках структурных моделей $[\text{Si}_5\text{Zr}_6\text{O}_{44}]^{44-}$ и $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]^{12-}$ был определен суммарный заряд формульных единиц циркона и кварца Δq (см. табл.1). Как видно, значение $|\Delta q|$ для кварца не превышает величины 0.1 ед.зар.эл./форм.ед., принятой нами ранее [Вотьяков, Щапова, 2002] в качестве «предела погрешности» при оценках суммарного заряда формульной единицы оксидов. Это свидетельствует о том, что заряды и конфигурации центрального полиэдра кластера соответствуют зарядам и конфигурациям атомов в объеме кристалла. Для циркона значение $|\Delta q|$ превосходит указанный предел. Этот результат, по-видимому, связан с недостаточно корректными оценками интегрального заряда атомов циркония, расположенного на периферии кластера, поскольку для описания электронного строения d-элементов в оксидах существенным является учет их взаимодействия с катионами второй координационной сферы [Вотьяков и др., 2002]. Дальнейшие расчеты расширенных кластеров могут снять указанное несоответствие.

Распределения электронной плотности. Контурные карты распределения электронной плотности ρ в цирконе и кварце показаны на рис.4а, б. В цирконе в плоскости (100) лежат два ближайших к $\text{Si}_{\text{ц}}$ (в центре карты) трехкоординированных атома кислорода, два атома циркония Zr_z тетраэдров ZrO_4^c (на оси c), два атома циркония $\text{Zr}_{xz,yz}$ тетраэдров ZrO_4^c , два периферийных атома кремния, а также четыре граничных

атома кислорода. Для кварца приведено сечение плоскостью, проходящей через центральный атом кремния и два мостиковых атома кислорода центрального тетраэдра. Рисунок иллюстрирует смешанный ионно-ковалентный тип связи как в тетраэдрах SiO_4 , так и в тетраэдрах ZrO_4^c и ZrO_4^c : распределение электронной плотности отличается как от типичного для ионной связи сферически симметричного, так и от характерного для ковалентной связи распределения со скоплением электронной плотности в межатомном промежутке. Можно видеть также, что степень ионности связей $\text{Zr}_z\text{-O}$ и $\text{Zr}_{xz,yz}\text{-O}$ превышает степень ионности связей Si-O , так как в первом случае сферичность распределения выше. В свою очередь, более высокая сферичность распределения заряда для связи $\text{Zr}_z\text{-O}$

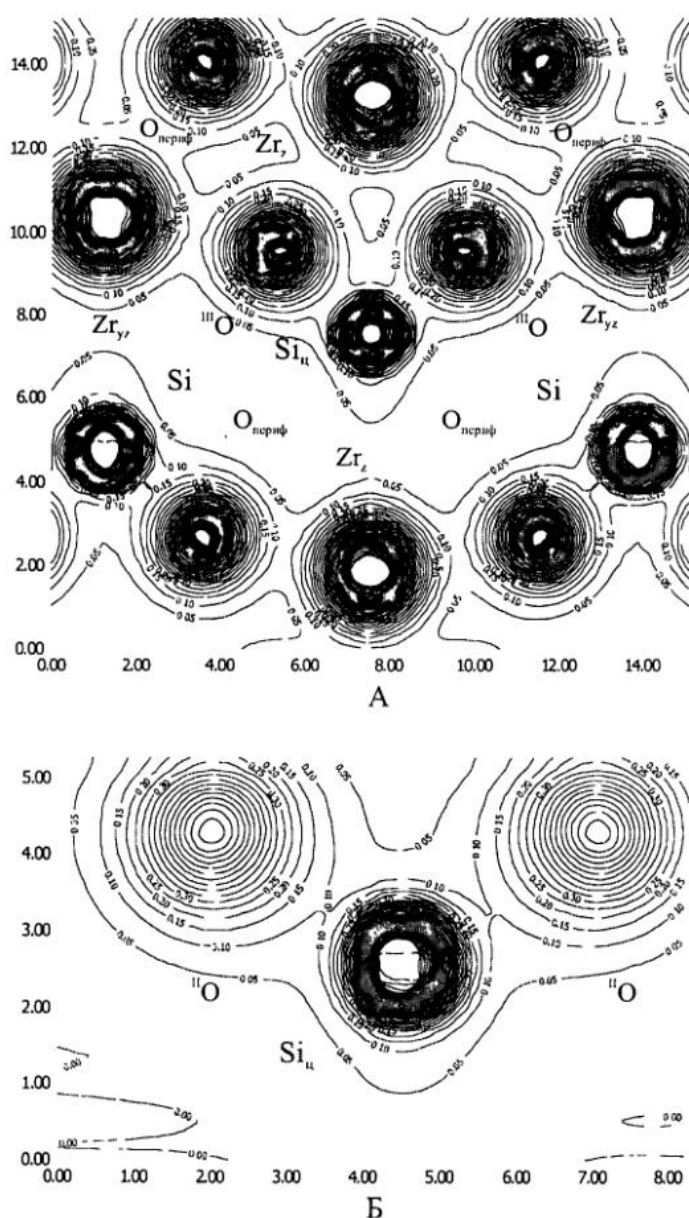


Рис.4. Карты распределения (А, Б) и дифференциальные карты электронной плотности в цирконе вокруг центрального катиона $\text{Si}_{\text{ц}}$ в кластере $[\text{Si}_{\text{ц}}\text{Si}_4\text{Zr}_6\text{O}_{44}]^{44-}$ (А, Б) и в альфа-кварце в кластере $[\text{Si}_{\text{ц}}\text{Si}_4\text{O}_{16}]^{12-}$ (Б, Г). А, Б – сечение плоскостью (100): ось c вертикальна, ось b горизонтальна.

иллюстрирует более высокую степень ее ионности по сравнению с $Zr_{xz,yz}-O$.

Особенности химической связи наглядно демонстрируются также на разностных (деформационных) распределениях электронной плотности $\Delta\rho$, определяемых как разность между найденным теоретически (или экспериментально из дифракционных измерений) распределением электронной плотности в структуре и распределением электронной плотности невзаимодействующих атомов в основных состояниях, занимающих те же местоположения [Бейдер, 2001; Gibbs, Cox, Crawford, Boisen, Lim, 2002]. На рис. 4в, г приведены подобные контурные карты распределения разностной электронной плотности для кластеров циркона и кварца, полученные вычитанием из распределений общей электронной плотности кластеров (рис. 4а, б) рассчитанных распределений электронной плотности невзаимодействующих ионов с зарядами, соответствующими самосогласованным расчетам (для атомов Zr_z , $Zr_{xz,yz}$ и Si_{\square} в цирконе и кварце их самосогласованные заряды и электронные конфигурации с заселенностями по Малликену приведены выше в тексте).

Для кластера циркона распределение разностной электронной плотности вдоль линий связи кремний-кислород имеет следующие особенности: в целом имеет место нехватка электронной плотности по сравнению с невзаимодействующими ионами, положительный уровень достигается на расстоянии 0.83-0.87 Å от положения центра атома кремния (0.75-0.79 Å от атома кислорода); кроме того, в непосредственной близости от позиций атомов кислорода (на расстоянии около 0.25 Å) на линиях связи $Si_{\square}-O$ видны локальные области существенного недостатка заряда; аналогичный локальный минимум расположен вблизи позиций атомов кремния (на расстоянии около 0.27 Å) в направлении одного из атомов кислорода. Локальная область избыточного заряда регистрируется в противоположном направлении от атомов Si_{\square} на том же расстоянии. Распределение вблизи кислорода ^{13}O характеризуется наличием размытых областей избыточного заряда на расстояниях примерно 0.73 Å по направлению к атомам $Zr_{xz,yz}$ и 0.6 Å – к атомам Zr_z . На продолжении линии связи $Si_{\square}-O$ между направлениями $Zr_{xz,yz}-O$ и Zr_z-O в непосредственной близости от позиций атомов кислорода имеется область недостатка электронного заряда.

Для кластера кварца распределение разностной электронной плотности вдоль линий связи кремний-кислород характеризуется локальными максимумами избытка заряда в непосредственной близости (на расстоянии 0.23 Å) и размытым относительным максимумом (нулевой уровень на карте) на расстоянии около 0.84-0.97 Å от позиции кремния (0.64-0.77 Å от атома кислорода). В непосредственной близости от атомов кислорода наблюдаются области недостатка заряда (с максимумом на расстоянии 0.25 Å), которые присутствуют (на том же расстоянии) и за пределами тетраэдра с внешней стороны атомов кислорода. В направлении, перпендикулярном линии связи кремний-кислород, вблизи атомов ^{16}O симметрично расположены выраженные области избытка электронной плотности.

Сравнение рис. 4в, г показывает, что деформационные распределения электронной плотности как в кремнекислородном тетраэдре, так и вблизи атомов кислорода ^{13}O и ^{16}O в цирконе и кварце заметно различаются. Относительные максимумы избыточной электронной плотности на линиях связи кремний-кислород, которые, можно предполагать, обусловлены формированием ковалентной составляющей связи, в цирконе расположены дальше от атомов кислорода, чем в кварце. Их расположение в кварце согласуется с результатами работы [Gibbs, et al., 2002], в которой получено, что указанные области являются полусферическими и расположены на расстоянии ~0.7 Å от атомов кислорода; образование указанных областей приписывается локализованным связывающим электронным парам. Наши результаты показывают, что переход от каркасной структуры кварца к ортосиликату циркония приводит к смещению указанных локализованных состояний вглубь тетраэдров.

Наличие на картах в плоскости сечения Si-O-Si кварца областей избыточной электронной плотности вблизи атомов ^{16}O в направлении, перпендикулярном линии связи кремний-кислород, также согласуется с данными [Gibbs, et al., 2002], где в данной области отмечается концентрация плотности несвязывающих электронов. Сравнение распределений деформационной плотности циркона и кварца показывает, что в цирконе указанная область заметно меняет свою форму, локализуясь преимущественно в направлениях связей $Zr_{xz,yz}-O$ и Zr_z-O . Очевидно, подобные изменения топологии электронной плот-

ности при радиационно-термических структурных преобразованиях циркона должны существенно влиять на изменение его физико-химических свойств.

Выводы. В рамках кластерной модели установлены параметры ближнего порядка, характеристики электронного строения и особенности химической связи в высококристаллическом цирконе. Выполнен сравнительный анализ электронного строения катионов кремния и анионов кислорода в структуре циркона и альфа-кварца; проанализированы значения эффективных зарядов, ионности и валентности химической связи в отмеченных минералах. Проанализировано энергетическое и пространственное распределение электронной плотности трехкоординированного атома кислорода в цирконе, имеющего особые химические свойства, и ответственного за повышенную стабильность минерала. Для сопоставления в той же расчетной схеме выполнено моделирование электронного строения мостиковых (двухкоординированных) атомов кислорода в кристаллическом альфа-кварце. Выполнено сопоставление с экспериментальными рентгеноэлектронными XPS и оптическими спектрами циркона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, коды проектов 04-05-96016-р2004урал_а, 04-05-64346, а также по программе ОНЗ №10 «Экспериментальные исследования физико-химических проблем геологических процессов».

Список литературы

Бейдер Р. Атомы в молекулах: квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
 Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Чащухин 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.
 Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 304 с.
 Зацепин А.Ф., Кортюв В.С., Щапова Ю.В. Электронная структура стеклообразных фосфатов со сложным строением кислородной подрешетки // ФТТ. 1997. № 8. С. 1366-1372.
 Краснобаев А.А. Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 152 с.
 Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.
 Рыжков М.В., Губанов В.А. Расчеты электронного строения NiO и CoO Ха-методом дискрет-

ного варьирования // Ж. неорг. химии. 1981. Т. 26, N 5. С. 1202-1209.
 Рыжков М.В. Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах в молекулах, кластерах и твердых телах // Ж. структ. химии. 1998. Т. 39. N 6. С. 1134-1140.
 Щапова Ю.В., Юрьева Э.И., Рыжков М.В. и др. Квантово-химические расчеты в минералогии: моделирование электронного строения и параметров мессбауэровских спектров. Миасс: Изд-во Института минералогии УрО РАН, 2000. 100 с.
 Akhtar M.J., Waseem S. Atomistic simulation study of zircon // Chem.Phys. 2001. V. 274. P. 109-120.
 Averill F.V., Ellis D.E. An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Applications to FeCl₄ // J. Chem. Phys. 1977. V. 59. P. 6412-6418.
 Balan E., Mauri F., Muller J.P., Calas G. First principles study of water adsorption on the (100) surface of zircon: Implications for zircon dissolution // Amer. Miner. 2001. V. 86. P. 910-914.
 Balan E., Neuville D.R., Trocellier P. et al. Metamictization and chemical durability of detrital zircon // Amer. Miner. 2001. V. 86. P. 1025-1033.
 Barr T.L. Recent advances in x-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides // J. Vac. Sci. Technol. 1991. A 9. P. 1793-1805.
 Capitani G.C., Leroux H., Doukhan J.C. et al. A TEM investigation of natural metamict zircons: structure and recovery of amorphous domains // Phys. Chem. Min. 2000. V. 27. P. 545-556.
 Crocombette J.P., Ghaleb D. Modelling the structure of zircon: empirical potentials, ab initio electronic structure // J. Nucl. Mat. 1998. V. 257. P. 282-286.
 Crocombette J.-P. Theoretical study of point defects in crystalline zircon // Phys. Chem. Min. 1999. V. 27. P. 138-143.
 Devenatam R., Corrales L.R., Weber W.J. et al. Molecular dynamics simulation of disordered zircon // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 064115.
 Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J. Zircon: a host-phase for the disposal of weapons plutonium // J. Mater. Res. 1995. V. 10. P. 243-246.
 Finch R.J., Hanchar J.M. Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Editors Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. 2003. V. 53. P. 1-25.
 Geisler T. Isothermal annealing of partially metamict zircon: evidence for a three-stage recovery process // Phys. Chem. Min. 2002. V. 29. P. 420-429.
 Geisler T., Trachenko K., Rios S., et al. Impact of self-irradiation damage on the aqueous durability of zircon (ZrSiO₄): implications for its suitability as a nuclear waste form // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 597-605.
 Gibbs G.V., Cox D.F., Crawford T.D. et al. A mapping of the electron localization function for the silica

polymorphs: evidence for domains of electron pairs and sites of potential electrophilic attack // *Phys. Chem. Minerals*. 2002. V. 29. P. 307-318.

Griscom D.L. The electronic structure of SiO_2 : a review of recent spectroscopic and theoretical advances // *Journ. Non-Cryst. Solids*. 1977. V. 24. P. 155-234.

Guittet M.J., Crocombette J.P., Gautier-Soyer M. Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO_4 versus SiO_2 and ZrO_2 : charge transfer and electrostatic effects // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63. P. 125117.

Gunnasson O., Lundqvist B.I. Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin-density-functional formalism // *Phys. Rev. B*. 1976. V. 13. P. 4274-4298.

Hoskin P.W.O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis // *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Editors Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. 2003. V. 53. P. 27-53.

Lucovsky G., Rayner G. B., Kang Jr. D. et al. Electronic structure of noncrystalline transition metal silicate and aluminate alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. N. 12.

Meldrum A., Boatner L. A., Weber W.J., Ewing R.C. Radiation damage in zircon and monazite // *Geoch. et Cosmoch. Acta*. 1998. V. 62. N. 14. P. 2509-2520.

Miake A., Hasegawa H., Kawamura K., Kitamura M. Symmetry and its change in reciprocal space of a crystal simulated by molecular dynamics: application to quartz // *Acta Cryst.* 1998. A 54. P. 330-337.

Nyman H., Hyde B.G., Andersson S. Zircon, anhydrite, scheelite and some related structures containing bisdisphenoids // *Acta crystallogr.* 1984. V. B 40. P. 441-447.

Oliver W.C., McCallum J.C., Chakoumakos D.C., Boatner L.A. Hardness and elastic modulus of zircon as a function of heavy-particle irradiation dose: II. Pb-ion implantation damage // *Rad. Effects Defects Solids*. 1994. V. 132. P. 131-141.

Rignanese G.-M., Gonze X., Pasquarello A. First-principles study of structural, electronic, dynamical, and dielectric properties of zircon // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63, P. 104305.

Rios S., Malcherek T., Salje E.K.H., Domeneghetti C. Localized defects in radiation-damaged zircon // *Acta crystallogr.* 2000. V. B 56. P. 947-952.

Williford R.E., Weber W.J., Devanathan R., Cormack A.N. Native vacancy migrations in zircon // *J.Nucl.Mater.* 1999. V. 273. P. 164-170.

Williford R.E., Begg B.D., Weber W.J., Hess N.J. Computer simulation of Pu^{3+} and Pu^{4+} substitutions in zircon // *J.Nucl.Mater.* 2000. V. 278. P. 207-211.

Xu Y.-N., Ching W. Y. Electronic and optical properties of all polymorphic forms of silicon dioxide // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 44. P. 11048.

Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Editors Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. 2003. V. 53. 485 P.