ГЛАВА 5. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ U-Th-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ, РАСЧЕТЫ СТЕПЕНИ РАДИАЦИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ

CHAPTER 5. COMPUTER SIMULATION OF ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURE OF U-Th BEARING MINERALS. ASSESSMENT OF RADIATION DAMAGE DEGREE

Расширение исследований в области химического датирования U-Th-содержащих минералов, интерпретации экспериментальных данных, а также прогнозирования процесса радиационной деструкции минералов сталкивается с необходимостью проведения фундаментальных экспериментальных и теоретических исследований состава, кристаллохимии и физико-химических свойств минералов-геохронометров как функции условий их образования (преобразования) и возраста. Сложность большинства реальных физико-химических процессов при радиационном разрушении минералов не позволяет решить описанные проблемы исключительно экспериментальным путем. Представляется перспективным использовать для решения этого вопроса расчетные ab initio квантовомеханические методы и методы полуэмпирического структурного моделирования.

Цель настоящего раздела работы – компьютерное моделирование атомной и электронной структуры U-Th-содержащих минералов, расчеты степени их радиационного повреждения неэмпирическим спин-поляризованным нерелятивистским методом Ха-дискретного варьирования и методами полуэмпирического структурного моделирования.

Информативность экспериментальных исследований радиационно-разупорядоченных минералов-геохронометров может быть существенно повышена путем детального анализа зависимостей «кристаллохимия минерала – его атомная и электронная структура – свойства» на основе современных методов компьютерного моделирования. К числу подобных методов относятся, в первую очередь, расчетные *ab initio* квантовомеханические методы, в рамках которых наиболее устойчивую структуру и распределение электронов в минерале находят минимизацией энергии взаимодействия электронов и ядер атомов в кристалле путем решения уравнения Шредингера. Среди них выделяют зонные методы расчета, в основе которых лежит свойство идеальной периодичности кристаллов, и квантовохимические методы теории молекул, в которых уравнение Шредингера решается не для всего кристалла, а для его фрагмента кластера. Достоинством зонных методов расчета является их хорошая применимость для описания свойств твердых тел, обусловленных делокализованными электронными состояниями (структура энергетических зон, электро-, теплопроводность), однако эти методы встречаются с рядом трудностей при моделировании локальных электронных характеристик – эффективных зарядов и особенностей химического связывания в области структурных дефектов (искажений решетки, вакансий, примесей, агрегатов дефектов), локализованных электронных состояний (например, f-состояний РЗЭ), локальных электронных возбуждений и проч. Напротив, кластерные методы позволяют эффективно моделировать локальные электронные свойства и хорошо подходят для описания свойств дефектов, однако для них необходим корректный учет граничных условий; кроме того, кластерные расчеты непригодны для описания делокализованных свойств (например, электронной структуры металлов).

Объекты настоящего исследования – радиационно-разупорядоченные минералы-геохронометры с различными нарушениями пространственной периодичности их структуры – искажениями, радиационными дефектами; для данных минералов характерно и химическое разупорядочение - наличие примесей и образование твердых растворов. Вследствие этого обоснованным представляется выбор кластерного подхода для их моделирования. В настоящей работе расчеты выполнялись неэмпирическим спин-поляризованным нерелятивистским методом Хα-дискретного варьирования (Ellis, Painter, 1970; Averill, Ellis, 1977); часть вычислений, связанных с определением электронного строения тяжелых атомов U и Pu, проводились на основе релятивистской модификации данного метода (Rosen, Ellis, 1975; Adachi, 1977). Указанный метод хорошо зарекомендовал себя для расчетов свойств минералов с ионно-ковалентным типом связи при условии корректных входных данных, описывающих идеальную и нарушенную структуры (см., например, Щапова и др., 2000); он позволяет получать эффективные заряды и характеристики химической связи атомов в минералах, их особенности в дефектных областях по сравнению с идеальным кристаллом, рассчитывать спектроскопические свойства (например, получать теоретические рентгено- и рентгенофотоэлектронные спектры, определять энергии электронных переходов в спектрах оптического поглощения). Обзор возможностей и примеры использования квантовохимических методов для неметаллических соединений можно найти, например, в (Губанов и др., 1984; Ивановский, Швейкин, 2000).

Для определения искажений в минералах, связанных с релаксацией структуры вблизи радиационных и примесных дефектов и с образованием твердых растворов, нами использовано полуэмпирическое структурное моделирование. В данном подходе энергия межатомных взаимодействий в кристалле минимизируется без рассмотрения внутриатомных электрон-электронных и электрон-ядерных взаимодействий. Как правило, подобные расчеты проводятся в ионном приближении, в котором кристалл рассматривается как набор дискретных анионов и катионов с фиксированными зарядами, иногда нецелочисленными, а эффекты ковалентности имитируются введением некоторых дополнительных потенциалов взаимодействия. Структурное моделирование имеет большое самостоятельное значение, так как позволяет предсказывать равновесные структуры материалов, рассчитывать их физические характеристики (упругие модули, диэлектрические постоянные, фононные спектры, теплоемкости и проч.), определять структурные и термодинамические свойства твердых растворов, в том числе области их смесимости. Обзор методов и возможностей структурного моделирования можно найти, например, в (Урусов, Еремин, 1999; Еремин, Урусов, 2009).

Ценность результатов расчета структуры и свойств минералов состоит, с одной стороны, в возможности полноценной интерпретации экспериментальных данных и выбора наиболее адекватных кристаллохимических моделей. С другой стороны, расчеты «из первых принципов» имеют и самостоятельное фундаментальное значение, поскольку могут обеспечивать более полную, чем любой экспериментальный метод, информацию о спектре электронных состояний и особенностях химической связи в структурно-несовершенных природных минеральных объектах.

5.1. Компьютерное моделирование в исследованиях кристаллохимии и дефектообразования в U-Th-содержащих минералах

5.1.1. Циркон

В работах (Meis, Gale, 1998; Williford et al., 1998, 1999, 2000; Akhtar, Waseem, 2001) выполнено полуэмпирическое моделирование (программа GULP, Gale, 1997; Gale, Rohl, 2003) структуры циркона и свойств некоторых дефектов в нем, а также обсуждены методические вопросы подбора межатомных потенциалов взаимодействия. Вид и численные параметры потенциалов критически важны для расчета структурных и физических свойств минералов. Во всех цитированных работах для воспроизведения структуры циркона использованы комбинации дальнодействующего кулоновского потенциала притяжения-отталкивания, короткодействующего потенциала Букингема, трехчастичного гармонического деформационного потенциала и потенциала взаимодействия остов-оболочка атома (оболочечная модель). На рис. 5.1 нами приведены результаты расчета постоянных решетки, полученные в цитированных работах в сравнении с экспериментальными данными. Отклонения расчетных параметров а и с от экспериментальных данных (Robinson et al., 1971), лежащих в области середины поля экспериментальных значений, составляют: ба=-2.5 и $\delta c=5.4$ % по данным расчета (Williford et al., 2000), -0.7 и 1.5 %, по (Akhtar, Waseem, 2001), 1.1 и -1.2 % по (Williford et al., 1999) с использованием первого набора потенциалов, а с использованием второго набора δa =-4.5 и δc =7.3 % по (Williford et al., 1999). Для корректного воспроизведения структуры минерала требуется тщательный подбор параметров потенциалов межчастичных взаимодействий.

В работе (Meis, Gale, 1998) выполнены расчеты коэффициентов диффузии U и Pu в структуре циркона. В статьях (Williford et al., 1998, 1999) рассчитаны энергии образования вакансий Zr, Si, and O и энергии активации их диффузии; в (Williford et al., 2000) - энергии образования дефектов замещения Pu³⁺ и Pu⁴⁺, а также энергии образования парных дефектов – примесный плутоний+вакансия, в (Saaduone, Leeuw, 2009) диффузия гелия в цирконе, содержащем примеси U и Pu. В работе (Akhtar, Waseem, 2001) рассчитаны энергии образования собственных дефектов и дефектов замещения одно-, двух-, трех-, четырех- и пятивалентными катионами; установлено, что все катионы, кроме Al³⁺ предпочитают позицию Zr; для пятивалентных катионов энергетически более выгоден переход в четырехвалентное состояние. Во всех работах для расчета дефектов использовано приближение Мотта-Литлтона (Mott, Littleton, 1938). Энергия образования примесных дефектов (энергию растворения) определялась в соответствии с уравнениями реакций замещения с подстановкой в них рассчитанных значений потенциальной энергии кристалла с дефектом и без него ΔE , а также рассчитанных (с тем же набором потенциалов) энергий оксидов. В частности, для определения энергии растворения U в цирконе реакция замещения записывалась в виде: $ZrSiO_4 + UO_2 \Leftrightarrow USiO_4 + ZrO_2$, а энергия растворения – в виде $E_{sol} = \Delta E + E_{ZrO_2} - E_{UO_2}$. Оценки значения Е_{sol} у разных авторов несколько различаются, например, для U получены величины $E_{sol} = 1.79$ (Saaduone, Leeuw, 2009), 0.28 эВ (Akhtar, Waseem, 2001); для ΔE получено значение 9.3 эВ (Meis, Gale, 1998).



Рис. 5.1. Постоянные решетки циркона по данным полуэмпирического (залитые квадраты), неэмпирического квантовохимического (залитые треугольники) моделирования и эксперимента (незалитые круги). 1 – (Williford et al., 1999, потенциалы G&R); 2 – (Williford et al., 2000), 3 – (Akhtar, Waseem, 2001); 4 – см. результаты расчета в настоящей работе; 5 – (Yu et al., 2001); 6 – Trachenko, 2001); 7 – (Hazen, Finger , 1979); 8 – (Robinson et al., 1971); 9 – (Finch et al., 2001); 10 – Mursic et al., 1992); 11 – (Wyckoff, 1965); 12 – (Rios et al., 2000b); 13 – (Rignanese, et al., 2001); 14 – (Kawamoto et al., 2001); 15 – (Terki et al., 2005)

Fig. 5.1. Zircon lattice constants according to semiempirical simulation data (squares), *ab initio* simulation data (triangles) and experimental data (circles)

Собственные дефекты (вакансии, внедренные атомы) в цитированных работах рассчитывались в виде заряженных катионных и анионных дефектов. Для заряженных дефектов используются обозначения в соответствии с работой (Kroger, Vink, 1956): $V_{Zr}^{\prime\prime\prime\prime}, V_{Si}^{\prime\prime\prime\prime}$ – вакансии катионов Zr и Si с зарядом -4е по сравнению с бездефектным узлом; $V_{O}^{\prime\prime}$ – вакансия аниона O с зарядом +2е по сравнению с бездефектным узлом; $Zr_{i}^{\prime\prime}$, $Si_{i}^{\prime\prime\prime}$ и O_i^{\prime\prime} – междоузельные катионы и анион; V_{Zr} , V_{Si} , V_{O} , Zr_i, Si_i, O_i – нейтральные дефекты. Реакции образования дефектов по Френкелю Zr_{Фр}, Si_{Фр}, O_{Фр} (вакансия с междоузельным атомом) могут быть записаны в виде:

$$ZrSiO_4 \Leftrightarrow V_{Zr}'''' + Zr_i^{--},$$

$$ZrSiO_4 \Leftrightarrow V_{Si}'''' + Si_i^{--},$$

$$ZrSiO_4 \Leftrightarrow V_0'''' + O_i^{--}.$$

В частности, энергия образования циркониевого дефекта по Френкелю рассчитывалась как

 $E_{Z_{T_{in}}} = (\Delta E(V_{Z'}) + \Delta E(Z_{in}))/2.$ Для дефектов по Шоттки (вакансий атомов) реакции образования могут быть записаны в виде:

 $ZrSiO_4 \Leftrightarrow V_{Zr}'''' + 2V_0^{\circ} + ZrO_2,$ $ZrSiO_4 \Leftrightarrow V_{Si}'''' + 2V_0^{\circ} + SiO_2,$ $ZrSiO_4 \Leftrightarrow V_{Zr}'''' + V_{Si}'''' + 4V_0^{\circ} + ZrSiO_4.$

В частности, энергия образования дефекта ZrSiO₄ по Шоттки находилась как $E_{uu} = (\Delta E(V_{Zr}''') + \Delta E(V_{Si}''') + \Delta E(V_o) + E_{ZrSiO_4})/6$, здесь величина E_{ZrSiO_4} – отрицательна. В табл. 5.1 представлены результаты атомистических расчетов значений энергии образования собственных дефектов и их сопоставление с данными неэмпирического зонного и молекулярно-динамического моделирования. Видно, что по оценкам в рамках разных подходов значения энергии образования энергии образования дефектов существенно варыеруют. Общим выводом для всех расчетов является то, что из всех значений энергия образования собразования собразования в рамках значений энергия образования в рамках значений энергия образования в рамках значений энергия образования собразования в рамках значений энергия образования собразования в рамках значений энергия образования в рамках значения знергия в в рамках значения знергия в рамках значения знергия

ния вакансий атомов О – самая минимальная. В работе (Williford, 1998) показано, что результаты атомистического моделирования вакансий могут быть использованы для оценок пороговой энергии смещения атомов E_d, ключевой величины для оценки степени радиационного повреждения материала.

Неэмпирические зонные расчеты атомного и электронного строения кристаллического циркона с использованием теории функционала плотности (DFT) выполнялись в работах (Crocombette, Ghaleb, 1998; Balan et al., 2001; Guittet et al., 2001; Rignanese et al., 2001; Kawamoto et al., 2001; Farnan et al., 2003; Du et al., 2011). Совпадение рассчитанных и экспериментальных параметров решетки кристаллического циркона (см. рис. 5.1) лежит в пределах 1.5 % (Crocombette, Ghaleb, 1998; Balan et al., 2001; Rignanese et al., 2001; Kawamoto et al., 2001; Rignanese et al., 2001; Kawamoto et al., 2001; Farnan et al., 2003).

Таблица 5.1. Расчетные энергии образования собственных дефектов в цирконе по данным разных авторов Table 5.1. Calculated energy of intrinsic defects formation in zircon according to different authors

No	Пефект			Эі	нергия, эВ	, по данны	M [*]		
J1≌	дефект	Ι	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	$V^{\prime\prime\prime\prime}_{\rm Zr}$	85.48	79.32	83.36	79.3			-	-
1	V _{Zr} ²¹	-	-	-	-			5.9	7.7
	V''''si	109.95	105.18	105.74	102.4			-	-
	V _{si}	-	-	-	-			5.8	7.8
2	V"o	24.44	27.33	21.05	22.4			-	-
5	Vo	-	-	-	-			5.6	6.4
1	Zr _i	-54.33	-	-				-	-
4	Zr	-						18.0	17.1
5	Si,	-82.12	-	-				-	-
5	Si	-						17.0	15.6
6	$O_i^{\prime\prime}$	-11.83	-14.28	-14.43				-	-
0	O _i	-	-	-				1.7	1.7
7	$Zr_{\Phi p}$	15.58	-	-	9.4	31.7	36.3	24.0	13.2
8	$\mathrm{Si}_{\Phi p}$	13.91	-	-		24.3	33.3	22.9	10.7
9	$O_{\Phi p}$	6.3	6.53**	3.31**	8.2	9.0	14.1	7.3	7.6

Примечание. * – I–VI – результаты расчета заряженных дефектов: I – атомистическое моделирование, согласно (Akhtar, Waseem, 2001), II – атомистическое моделирование с потенциалами G&R (Williford, 1999), III – атомистическое моделирование с потенциалами H&C (Williford, 1999), IV – атомистическое моделирование (Meis, Gale, 1998), V – молекулярная динамика (Park et al., 2001), VI – атомистическое моделирование (Crocombette, 1999); VII-VIII – результаты расчета нейтральных дефектов *ab initio* DFT LDA (Crocombette, 1999; Pruneda, Artacho, 2005); ** – результаты расчета энергии Френкеля, выполненного в настоящей работе.

В работе (Rignanese et al., 2001) с использованием программного пакета ABINIT (метод DFT, приближение локальной плотности LDA – local density approximation) исследованы структурные, электронные, динамические и диэлектрические свойства циркона, а также рассмотрены вопросы перспективности его применения в качестве материала электронной техники с высокой диэлектрической постоянной: по оценкам разных авторов (Blumenthal, 1958; Gervais et al., 1973) для циркона величина є составляет от 10.69 до 12.6. В спектрах плотности электронных состояний (рис. 5.2, а) авторы выделяют 4 группы валентных зон; три из них имеют очень малую ширину вследствие малой гибридизации электронных состояний: Zr 4s пик – при 47.1, Zr 4p – пик при 25.5 эВ, О 2s пик – в интервале энергий от -18.0 до -16.2 эВ; четвертая зона лежит в интервале от 0 до 8 эВ и имеет преимущественно О 2р природу, ее уширение обусловлено эффектами ковалентного смешивания с орбиталями Si и Zr (все значения приведены при отсчете от потолка валентной зоны). Авторами сделан вывод о смешанном ионно-ковалентном характере химической связи в цирконе.

В работе (Guittet et al., 2001) методом DFT LDA с использованием формализма плоских волн и псевдопотенциала проведены расчеты эффективных зарядов и степени ионности-ковалентности химической связи в ZrSiO₄ в сопоставлении с ZrO₂ и SiO₂; расчеты проводились с целью интерпретации данных методики РФЭС и количественного определения степени ионности-ковалентности химической связи в минералах. В качестве характеристики связи использовались значения эффективных зарядов атомов q, которые были получены суммированием зарядовой плотности внутри центрированных на атомах ячеек Вороного (областей, каждая точка которых более близка к данному атому, чем к любому другому; были получены значения для зарядов О, Si, Zr -1.19e, 1.93e, 2.85e в ZrSiO₄; для O, Si -1.02e, 2.05e в SiO₂ и для O, Zr -1.38е, 2.76е в ZrO₂. Полученные значения были использованы для расчета величины химического сдвига РФЭ спектров остовных уровней O1s, Si 2p и Zr 3d, показавшие, что в случае атомов О химический сдвиг и эффективный заряд связаны прямой пропорциональной зависимостью, тогда как для атомов Zr и Si необходимо учитывать вклад заряда атомов решетки. Было

подтверждено простое эмпирическое правило, устанавливающее закономерности формирования химической связи в сложном оксиде: связь, характеризуемая более высокой степенью ковалентности в простом оксиде (Si-Oв SiO₂), в сложном оксиде (ZrSiO₄) становится еще более ковалентной, а более ионная связь в простом оксиде (Zr-O в ZrO₂) приобретает еще более ионный характер (Barr, 1991; Урусов, 1987).

Ряд работ (Lucovsky et al., 2001; Rignanese, et al., 2002; Ouyang, Ching, 2004) посвящен теоретическим исследованиям структуры и оптических свойств перспективных для оптоэлектроники неупорядоченных силикатных матриц ZrO_2 -SiO₂; расмотрены модели структуры силикатов с малым содержанием Zr; установлена определяющая роль структурных единиц ZrO₆ в формировании диэлектрической постоянной данных материалов. В публикации (Lucovsky et al., 2001) в рамках представлений о локализованных молекулярных орбиталях показано, что в неупорядоченных силикатах ZrO_2 -SiO₂ край поглощения связан с переходами с переносом заряда металл-кислород.

В работе (Robertson, 2002) обсуждаются результаты расчетов зонной структуры оксидов с высокой диэлектрической проницаемостью; для ZrSiO₄ приведена оценка значения ширины запрещенной зоны 6.5 эВ. Отметим, что экспериментальные данные о ширине запрещенной зоны циркона – важнейшей характеристике оптических свойств прозрачного диэлектрика – неполна и противоречива, данные о влиянии структуры радиационно-поврежденной матрицы на энергии оптических переходов практически отсутствуют, в связи с чем расчеты в этой области имеют первостепенное значение.

В работе (Terki et al., 2005) электронная структура циркона исследована в рамках теории DFT (в приближении обобщенного градиента GGA – generalized gradient approximation, программный пакет WIEN2k, метод FP-LAPW). Закономерности спектров плотности состояний в целом совпадают с рассмотренными выше; однако авторы подчеркивают большую роль взаимодействий Zr4d и O2p по сравнению с Si3s, 3p и O2p. Зонная структура демонстрирует непрямую запрещенную зону; ее величина составляет 4.72 эB, что совпадает с данными других зонных расчетов (см. например, Kawamoto et al., 2001), но превышает имеющиеся эксперимен-



Рис. 5.2. Зонная структура (слева) и плотность электронных состояний (справа) ZrSiO₄. Уровень Ферми установлен на уровне потолка валентной зоны (Rignanese et al., 2001) (а). Диаграмма энергетических уровней дефектов в цирконе в различном зарядовом состоянии относительно краев валентной зоны и зоны проводимости кремния (Pruneda, Artacho, 2005) (б)

Fig. 5.2. Electronic band structure and density of states for $ZrSiO_4$. The Fermi level is aligned to the top of the valence band (Rignanese et al., 2001) (a). Energy level diagram showing the defect levels in $ZrSiO_4$, and the reference of conduction and valence band edges of silicon (Pruneda, Artacho, 2005) (6)

тальные значения; последнее может быть следствием использованного GGA-приближения. На основе выполненных расчетов в модели квазигармонической модели Дебая определены термические свойства циркона: коэффициент его термического расширения, теплопроводность и теплоемкость. Аналогичные результаты расчета цикрона с использованием получены в (Шеин, Ивановский, 2011).

В работе (Du et al., 2011) методом DFT изучена электронная структура кристаллического циркона и его фазы высокого давления. Важным методическим результатом данной работы является сопоставление корректности приближений локальной плотности LDA (local density approximation) и обобщенного градиента GGA (generalized gradient approximation) для моделирования циркона; показано, что функционал в форме LDA дает лучшее описание равновесной структуры и упругих модулей, тогда как GGA более корректно предсказывает фазовый переход. Изучено влияние температуры на фазовый переход и термомеханические свойства - теплоемкость, упругие модули; при этом для учета энтропийного вклада в свободную энергию использована квазигармоническая модель Дебая.

В работе (Balan et al., 2003) предпринято моделирование структуры аморфного циркона методом CPMD – ab initio молекулярной динамики при постоянном объеме (Car, Parrinello, 1985) с использованием теории DFT (приближение GGA). Моделирование проводилось для случаев молярного объема, соответствующих кристаллическому и метамиктному циркону. Для аморфной структуры в расчетах получен эффект полимеризации кремнекислородных тетраэдров, согласующийся с экспериментальными фактами уменьшения химического сдвига и уширения ²⁹Si сигнала ЯМР в метамиктном цирконе (Farnan, Salje, 2001); в основе данного эффекта лежит уменьшение ионности связи Si-O с ростом степени полимеризации тетраэдров. Кроме того, выявлено уменьшение координационного числа атомов Zr, что совпадает с данными протяженной тонкой структуры рентеновского поглощения EXAFS в области Zr K-края для метамиктного циркона (Farges, Calas, 1991).

Собственные и примесные дефекты моделировались с использованием неэмпирических зонных методов расчета в статьях (Crocombette, 1999; Pruneda, Artacho, 2005; Шеин и др., 2011). В работе (Crocombette, 1999) методом DFT LDA с использованием формализма плоских волн и псевдопотенциала рассчитаны вакансии и внедренные атомы Zr, Si и O. Вследствие ограниченных компьютерных возможностей авторы цитированной работы использовались для расчета дефектов сверхъячейки малого размера из 24 и 48 атомов; погрешность расчета энергии образования дефектов при этом составляла 0.5 эВ; известно, что большие размеры сверхъячейки при расчете дефектов зонными методами необходимы для снижения нежелательного эффекта их взаимодействия. Установлено, что релаксация структуры вокруг катионных вакансий затрагивает только первую координационную сферу атомов О, их смещения не превышают 0.2 Å. Напротив, вокруг кислородной вакансии десять атомов смещаются на величину более 0.1 Å, причем два из них – на величину более 0.2 Å. Энергия образования дефектов E_x рассчитывалась по формуле: $E_x = E^{N\mp 1} - E^N \pm \mu_x$, где $E^{N\mp 1}$ – рассчитанная энергия сверхъячейки с дефектом, E^{N} – рассчитанная энергия сверхъячейки без дефекта, μ_x – химический потенциал дефектного атома; заметим, что задание последнего неоднозначно. Полученные значения приведены в табл. 5.1; сделан вывод о пренебрежимо малой равновесной концентрации всех типов дефектов, кроме внедренных атомов О. Сравнивая результаты расчета дефектов разными методами авторы отмечают, что высокие значения энергии образования дефектов по данным полуэмпирического моделирования могут быть следствием ионного приближения; высказано предположение, что усовершенствованные потенциалы, позволяющие учесть частичный перенос заряда, должны приводить к более корректным результатам.

В работе (Шеин и др., 2011) методом DFT с использованием программы VASP исследовано влияния примесей 3d металлов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni) на электронные свойства ZrSiO₄ и закономерности изменения магнитных характеристик материала в зависимости от типа примеси замещения.

Работа (Pruneda, Artacho, 2005) посвящена расчету методом DFT LDA с использованием программы SIESTA влияния собственных дефектов на электронную структуру циркона. Расчеты указывают на то, что наиболее стабильны вакансии и междоузельные атомы O, а также дефекты замещения типа Zr_{si} и Si_z. Имеется сильная тенденция ионизации дефектов; для кислородных вакансий и междоузельных атомов получено понижение энергии при захвате дефектом электрона. Получены данные трансформации структуры дефектов при изменении их зарядового состояния; диаграмма энергетических уровней дефектов приведена приведена на рис. 5.2, б. Необходимо отметить, что оценка значений энергетических уровней дефектов в данной работе является весьма приблизительной; ширина запрещенной зоны на рис. 5.2, б также указана приблизительно в соответсвии с экспериментальными данными 6.5 эВ (Robertson, 2002); в расчетах авторами получено значение 5.12 эВ.

Таким образом, анализ литературы свидетельствует о большом интересе к расчетам атомной и электронной структуры циркона и дефектов в нем. В работах по расчетам атомной структуры кристаллического циркона достигнуто удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных параметров как в методах полуэмпирического структурного, так и квантовохимического моделирования; в первом случае результаты сильно зависят от вида межатомных потенциалов. Информация о пространственных и энергетических характеристиках точечных дефектов значительно более противоречива; значения энергии образования дефектов сильно варьируют в работах разных авторов; результаты структурного моделирования, дают более высокие значения энергий по сравнению с *ab initio* методами. Сведения о локальной структуре точечных дефектов немногочисленны, для примесных дефектов таковые практически отутствуют. Мало исследованы вопросы влияния собственных и примесных дефектов на значения постоянных решетки циркона, важные с точки зрения построения моделей разупорядочения. Электронная структура кристаллического циркона изучена достаточно полно; выявлен смешанный ионно-ковалентный характер химической связи, определена структура энергетических зон; однако и в этом случае имеется ряд вопросов, например, о количественной харакеристике ковалентности связи, корректном расчете эффективных зарядов, определении величины запрещенной зоны. Построение схемы уровней дефектов в запрещенной зоне находится на начальном этапе исследований.

5.1.2. Монацит

Атомное и электронное строение фосфатов РЗЭ изучалось в связи с широким применением материалов на их основе в оптоэлектронике, лазерной технике, электрохимии в качестве люминофоров, высокотемпературных ионообменных материалов, лазерных сред, водородных сенсоров, мембран и проч. Имеется большое количество современных спектроскопических исследований данных материалов (см., например, Szczygiel et al., 2007; Gordon et al., 2008), в том числе в наноструктурированном состоянии (Suljoti et al., 2008). Электронное строение ортофосфатов РЗЭ изучено в большой серии публикаций (см., например, Da Silva et al., 2007; Fabris et al., 2005; Kullgren et al., 2010; Pacchioni, 2008); при этом работы, посвященные вопросам структурного моделирования монацита и дефектов в нем, нам неизвестны.

Особенности электронного строения соединений РЗЭ определяются присутствием в электронной оболочке лантаноидов 4f-состояний, которые сильно пространственно локализованы и имеют энергию, близкую к 5d-состояниям; в связи с этим их квантовохимическое изучение является достаточно сложной задачей. В цитированных ыше работах (Da Silva et al., 2007; Fabris et al., 2005; Kullgren et al., 2010; Pacchioni, 2008) отмечаются сложности моделирования электронной структуры СеРО, зонными методами в приближении DFT (LDA, GGA). Методические вопросы применения зонных методов проанализированы в работе (Adelstein et al., 2011); на рис. 5.4 приведено сопоставление экспериментального спектра валентной полосы (данные РФЭС) с теоретическими, полученными авторами данной работы при варьировании режимов расчета. Ранее роль 4f-состояний в формировании химической связи оксидов, фторидов, галогенидов РЗЭ была детально рассмотрена в работах (Губанов и др., 1984; Рыжков и др., 1991а, б). Квантовохимическим моделированием с использованием малых кластеров, состоящих из 10-20 атомов, в цитированных работах было показано, что имеет место ковалентное смешивание Ln4f-O2p состояний; при этом Ln образует в валентной полосе также почти «чистую» 4f –орбиталь. Степень участия 4f –состояний в химической связи уменьшается с увеличе-



Рис. 5.3. Экспериментальный рентгенофотоэлектронный спектр валентной полосы в $CePO_4$ и расчетные данные, полученные в разных приближениях (Adelstein et al., 2011)

Fig. 5.3. The valence band photoelectron spectra and the calculated partial density of states with Gaussian smearing for the LDA+U=3eV and PBE0 functionals. The peaks are labeled from the calculated partial density of states and are supported by known XPS binding energies (Adelstein et al., 2011)

нием атомного номера лантаноида; в соединениях легких РЗЭ участие 4f –электронов в формированиии химической связи является вторым по величине после основного Ln5d-O2s,2p взаимодействия. Расщепление кристаллическим полем 4f -состояний мало, тогда как спинполяризационное расщепление может достигать нескольких эВ. В соединениях РЗЭ имеет место гибридизация орбиталей Ln5d-O2s,2p (основное взаимодействие), Ln6s-O2s,2p, Ln6p-O2s,2p, а также гибридизация остовных состояний Ln5p-O2s. Роль релятивистских эффектов в строении валентной полосы соединений лантаноидов невелика, поэтому может использоваться нерелятивистский вариант квантовохимического моделирования (однако релятивисиские эффекты существенны для 5s, 5p уровней). Установлено, что положение и степень заполнения электронной Ln 4f оболочки в большей степени, чем других электронных состояний, чувствительны к особенностям атомной структуры соединений РЗЭ, в частности, к межатомным расстояниям. Оптические свойства соединений РЗЭ определяются переходами с переносом заряда и внутрицентровыми переходами между 4f-подуровнями лантаноида. Первые могут быть определены непосредственно из данных квантовохимических расчетов; для определения вторых необходима информация об энергиях мультиплетов. Показано, что оптические переходы на границах запрещенной зоны связаны с переносом заряда $O2p \rightarrow Ln5d,6p$ (~6.5 эВ для соединений La) и $O2p \rightarrow Ln4f$ (~4.5 эВ для соединений Eu).

Таким образом, можно констатировать, что моделирование электронной структуры монацита наиболее корректно может быть выполнено в рамках кластерного подхода; представляется, что расчеты «больших» кластеров, состоящих из 70–200 атомов, позволят учесть не только строение редкоземельной, но и фосфорнокислородной подрешетки минерала. Данные об электронном строении природных монацитов нам неизвестны; публикации по расчетам атомной структуры монацитов, их дефектов и радиационных повреждений также отсутствуют.

5.2. Методы моделирования атомной и электронной структуры минералов и расчета степени их радиационного повреждения

В настоящей работе использовались следующие расчетные методы и программы: полуэмпирический метод атомных парных потенциалов, реализованный в компьютерной программе GULP – General Utility Lattice Program (сайт программы http://www.ivec.org/ GULP/; Gale, 2005); неэмпирический спин-поляризованный метод Хартри-Фока-Слэтера в варианте нерелятивистской методики X_{α} -дискретного варьирования (Ellis, Painter, 1970; Averill, Ellis, 1977) и ее релятивистской модификации (Rosen, Ellis, 1975; Adachi, 1977). Для расчета степени радиационного повреждения минералов использовался программный продукт SRIM (Ziegler, 1985).

5.2.1. Полуэмпирический метод атомных потенциалов моделирования структуры кристаллов (программа GULP)

Расчеты равновесных структур по программе GULP основаны на представлении кристалла совокупностью точечных ионов, участвующих в дальнодействующих электростатических (кулоновских) и короткодействующих взаимодействиях. В процессе расчета суммарная энергия межатомных взаимодействий минимизируется варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки; алгоритм минимизации основан на методе Ньютона-Рафсона, в котором вычисляются первые и вторые производные энергии по координатам. Кулоновские потенциалы притяжения-оттал-кивания ионов $V_{ij}^{_{3n}}(r_{ij}) = \frac{e^2 Z_i Z_j}{r_{ij}}$ суммируются по всему кристаллу с использованием метода эВальда; короткодействующие взаимодействия записываются обычно в форме потенциала Букингема $V_{ij}^{\kappa op}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - C_{ij}r_{ij}^{-6}$ и ограничиваются радиусом 6-12 Å. В формулах r_{ii} – расстояние между ионами с зарядами Z_i и Z_i , $e^{'}$ – заряд электрона, A_{ij} , ρ_{ij} и C_{ij} – эмпирические параметры короткодействующих потенциалов. Первое слагаемое в потенциале Букингема опи-

сывает короткодействующее отталкивание атомов, физическая природа которого связана с перекрыванием электронных оболочек соседних атомов, второе слагаемое учитывает притяжение Вандер-Ваальса, связанное с взаимодействием индуцированных диполей электронных оболочек соседних атомов. Для учёта эффектов поляризации ионов О часто используется оболочечная модель (Dick, Overhauser, 1958), в которой анионы представляются суперпозицией заряженных «остова» и «оболочки», связанных друг с другом квадратичным потенциалом взаимодействия $V^{{}_{obouv}}(r) = \frac{1}{2}kr^2$; при этом взаимодействия «остова» и «оболочки» с катионами записываются по отдельности. Указанная модель позволяет «остову» и «оболочке» смещаться на расстояние r, в результате чего ионы отклоняются от сферической симметрии и создают локальные дипольные моменты в соответствии с симметрией электростатического поля катионов. Для имитации направленности обычно вводят трехчастичные гармонические деформационные потенциалы $V_{ijk}^{mpex}(r) = \frac{1}{2} k_{\scriptscriptstyle B} (\theta - \theta_{\scriptscriptstyle 0})^2$, где k и k_в – эмпирические силовые постоянные; θ_0 – эмпирические значения углов. Иногда для учета эффектов частичной ковалентности связи вводится потенциал Морзе $V_M(r) = D((1 - e^{-a(r-r_0)})^2 - 1).$

Численные параметры, входящие в выражения для потенциалов, могут быть определены путем итерационного сближения («подгонки») расчетных и экспериментальных значений структурных и физических характеристик моделируемых объектов или, для известных соединений, взяты из обширных библиотек (см., например, http://www.ri.ac.uk/Potentials/). Параметры потенциалов, использованные нами для расчета минералов, приведены в табл. 5.1.

Искажения структуры при вхождении изоморфных примесей и при наличии собственных дефектов рассчитывались в рамках подхода «вложенных сфер» Мотта-Литтлтона (Mott, Littleton, 1938); внутренняя область, непосредственно примыкающая к дефекту, участвует в процедуре минимизации энергии, а внешняя область рассматривается как поляризуемый диэлектрический континуум. При моделировании простых точечных дефектов циркона внутренняя сфера содержала 130 атомов; при моделировании парных дефектов замещения ее размеры увеличивались до 600 атомов.

Собственные и примесные дефекты моделировались в ионном приближении, в частности, рассмотрены вакансии анионов и катионов (V₀, V_{zr}"", V_{si}""), а также внедренные (междоузельные) ионы Zr,, Si, и O, Твердые растворы моделировались в приближении композиционнонеупорядоченного распределения катионов. Для создания неупорядоченного размещения катионов по позициям кристалла-хозяина использовалась программа BINAR (Еремин и др., 2008). Расчеты проводились для расширенных ячеек (сверхячеек) размером 2×2×4. В основе алгоритма программы BINAR лежит анализ степени неупорядоченности множества случайных конфигураций, полученных размещением атомов в катионной подрешетке кристалла с использованием генератора случайных чисел, и отбраковки конфигураций, не отвечающих критерию неупорядоченности. В качестве такого критерия использовалась сумма квадратов отклонений числа разнородных пар атомов во второй координационной сфере для случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (критерий согласия Пирсона χ^2). В результате определялась конфигурация твердого раствора, в наибольшей степени соответствующая неупорядоченному размещению катионов по позициям.

5.2.2. Квантово-химический кластерный *ab initio* метод Х_а-дискретного варьирования для моделирования электронной структуры и характеристик химической связи (программа DVM)

Метод Х_а-DVM, как и другие методы квантовой химии, основан на решении уравнения Шредингера для системы микрочастиц ĤФ=ЕФ (где Ĥ – оператор Гамильтона, включающий в себя операторы кинетической энергии электронов, кинетической энергии ядер, операторы потенциальной энергии взаимодействий ядроядро, электрон-ядро и электрон-электрон; Ф – многочастичная волновая функция, Е – энергия системы). В кластерном подходе задача решается для фрагмента структуры исследуемого твердого тела – кластера. Применение ряда приближений, в частности адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера (независимости движения электронов и ядер), одноэлектронного приближения (замены влияния всех электронов системы на движение данного электрона действием некоторого эффективного поля) сводит задачу к решению уравнений Хартри-Фока и отысканию одноэлектронных волновых функций $\psi_i(r_i)$ и соответствующих им уровней энергии ε_i электрона, движущегося в эффективном потенциальном поле. Особенностью метода X_{α} -дискретного варьирования является примененеие X_{α} – приближения Слэтера для вычисления нелокального обменно-корреляционного потенциала, вызывающего основные трудности решения уравнений Хартри-Фока. Это приближение состоит в замене нелокального потенциала локальным средневзвешенным значением обменных потенциалов всех электронов и его вычислении в приближении газа свободных электронов. Обменно-корреляционный потенциал записывается в виде:

$$V_{X_{\alpha}}^{\dagger}(r_{1}) = -3\alpha \Big[\frac{3}{4\pi}\rho_{\dagger}(r_{1})\Big]^{\frac{1}{3}},$$

где $\rho_{\uparrow}(r_1)$ – плотность заряда электронов в точке r_1 со спином \uparrow , α – поправочный множитель. В методе используется подход МО ЛКАО –

твердых растворов циркона и монацита	
межатомных потенциалов для расчетов идеальной структуры, собственных и примесных дефектов и тверд	ential parameters for calculation of structure, defects and solid solutions of zircon and monazite
Таблица 5.2. Параметры	Table 5.2. Interatomic po

		Іотенциал Бу	кингема		Трехчас потен	тичный щиал	Потенциал вза остов-о(аимодействия болочка	Поте	нциал М	op3e
Минерал	Взаимодействующие ионы	A, 3B	ρ, Å	C, $_{3}B^{*}Å^{6}$	$k_{\rm B},$ э ${ m B}{ m \cdot}{ m pag}^2$	Θ, ∘	Заряд оболочки, е	k, $\Im B \cdot \hat{A}^2$	D, 3B	a, Å ⁻²	$r_{0}, \mathrm{\AA}$
	Si ⁴⁺ -0 ²⁻	1283.9073	0.3205	10.6616							
	$Zr^{4+}-O^{2-}$	1453.8	0.35	0							
	$0^{2}-0^{2}$	22764.0	0.149	27.879							
	P ⁵⁺ -O ²⁻	877.34	0.3594	0							
	Ti ²⁺ 0 ²⁻	633.3	0.3372	0							
	$Hf^{4+}-O^{2-}$	1454.6	0.3500	0							
	Eu ²⁺ 0 ²⁻	665.2	0.3949	0							
	$Tb^{4+}-O^{2-}$	905.3	0.3949	0							
Циркон,	$Th^{4+}-O^{2-}$	1144.6	0.3949	0		LV 001	0020 C				
коффинит,	$U^{4+}-O^{2-}$	1055.0	0.3949	0	160.2	109.47	-2.8090	(0)	I	ı	ı
pacyer Tedertop*	$Y^{3+}-0^{2-}$	1345.1	0.3491	0	(16-0-16)	(IC-D-IC)	$\hat{\mathbf{D}}$	$\hat{\mathbf{D}}$			
Autor	$Nd^{3+}-O^{2-}$	1379.9	0.3601	0							
	Eu ³⁺ -O ²⁻	1358.0	0.3556	0							
	$Gd^{3+}-O^{2-}$	1336.8	0.3551	0							
	$H0^{3+}-0^{2-}$	1350.2	0.3487	0							
	$Yb^{3+}-0^{2-}$	1309.6	0.3462	0							
	$Pu^{3+}-O^{2-}$	1376.2	0.3593	0							
	$La^{3+}-O^{2-}$	1439.7	0.3651	0							
	$Ce^{4+}-O^{2-}$	1017.4	0.3949	0							
Циркон –	$Si^{2.2+}-O^{1.25-}$	301	0.318	0					1.45	1.85	2.5
коффинит,	$\mathrm{Zr}^{2.8+}-0^{1.25-}$	1139.9	0.315	0	1.09724	109.47			(Zr-Si)	(Zr-Si)	(Zr-Si)
расчет твердых	$0^{1.25} - 0^{1.25}$	4048.394	0.27047	0	(Si-O-Si)	(Si-O-Si)	I	I	0.83	1.85	2.3
растворов**	$U^{2.8+}-O^{1.25-}$	1638.3	0.319	0					(U-Si)	(U-Si)	(Zr-Si)
	P ⁵⁺ -O ²⁻	877.34	0.3594	0							
	$Ce^{3+}-O^{2-}$	3096.1	0.31761	0							
Morrorra, **	0 ^{20²⁻}	22764.0	0.149	27.879							
ТИГОНАЦИТ	$U^{4+}-O^{2-}$	1055.0	0.3949	0	I	1	(0) 0600.7-	(0) 74.97	I	I	ı
	$Th^{4+}-O^{2-}$	1144.6	0.3949	0							
	$Ca^{2+}-O^{2-}$	1227.7	0.33720	0							

представление волновых функций ψ_i электрона в кластере (молекулярных орбиталей – МО) в виде линейной комбинации атомных функций (орбиталей – АО):

$$\psi_i = \sum_p^m C_{pi} \chi_p,$$

где χ_p – атомные орбитали, получаемые численным решением уравнений Хартри-Фока-Слэтера для свободных атомов, C_{pi} – варьируемые коэффициенты; суммирование производится по всем атомным орбиталям всех атомов рассматриваемой системы (*m* – полное число функций базиса).

Характерной особенностью метода X_{α} -дискретного варьирования является вычисление матричных элементов матрицы гамильтониана H_{pq} и интегралов перекрывания S_{pq} не путем численного трехмерного интегрирования во всем пространстве, а расчетом значений взвешенной суммы по дискретному набору распределенных в пространстве кластера точек r_k :

$$H_{pq} = \sum_{k}^{N} \omega(r_{k}) \Psi_{p}^{*}(r_{k}) \cdot \{-\nabla^{2}/2 + V_{C} + V_{X_{a}}\} \Psi_{q}(r_{k});$$

$$S_{pq} = \sum_{k}^{N} \omega(r_{k}) \Psi_{p}^{*}(r_{k}) \cdot \Psi_{q}(r_{k}),$$

где k = 1,...N – число точек в пространстве, $\omega(r_k)$ – весовая функция, характеризующая объем пространства, приходящийся на точку к. Расчеты производятся обычно для нескольких тысяч точек кластера, при этом в процессе самосогласования достигается точность вычисления значений энергии одноэлектронных состояний ~0.01 эВ.

Самосогласование проводится по зарядам и конфигурациям итерационным методом. Полученные на данной итерации значения коэффициентов разложения МО ε_i и величины собственных значений энергии МО ε_i позволяют рассчитать полную плотность состояний $\rho(r)$ и провести анализ орбитальных заселенностей n_i , которые используются для вычисления нового распределения электронного заряда и его потенциала в следующем цикле итерационной процедуры. Критерием достижения самосогласования является неизменность заселенностей атомных орбиталей в соседних итерационных циклах.

Результатом расчетной процедуры является получение самосогласованного набора собственных значений ε_i и коэффициентов C_{iq} в разложении собственных функций ψ_i . Указанные величины содержат информацию об электронном строении и параметрах химической связи

кластера. Коэффициенты С_{*iq*} могут быть использованы для расчета парциальных вкладов АО и их перекрываний в МО кластера. Заселенность МО может быть представлена в виде:

$$n_i = n_i \sum_{p}^{m} C_{pi}^{2} + n_i \sum_{p}^{m} \sum_{q \neq p}^{m} C_{pi}^{*} C_{qi} S_{pq},$$

где C_{pi}^2 – вклады базисных функций χ_p , $(C_{qi}^* C_{pi} S_{pq}^r + C_{pi}^* C_{qi} S_{qp})$ – вкладов заселенностей перекрывания функций χ_p и χ_q . Заселенность AO $Q_p = \sum n_i C_{ip}^2$ (суммарное число электронов, приходящееся на АО χ_n во всех МО) может быть использована для характеристики участия этой АО в образовании химической связи. Просуммировав значения Q_p по всем АО данного атома, можно получить число локализованных на нем электронов. Аналогично можно рассчитать суммарную заселенность области перекрывания двух атомов, а также суммарные заселенности перекрывания тех или иных АО. Перечисленные величины содержат информацию о степени ионности-ковалентности химической связи атомов в кластере.

Знание коэффициентов разложения C_{iq} и, тем самым, вида одноэлектронных МО, позволяет рассчитать плотность вероятности нахождения электрона в каждой точке пространства – пространственное распределение электрического заряда:

$$P(r) = \sum_{i} n_i P_i(r) = \sum_{i} n_i |\psi_i|^2,$$

где $P_i(r)$ – электронная плотность в данной точке на *i*-ой MO. Пространственное распределение заряда в кластере служит наглядной иллюстрацией особенностей химической связи атомов кластера и их изменений при нарушении ближнего порядка.

Эффективные заряды атомов кластера рассчитывают интегрированием пространственного распределения электронной плотности вокруг каждого атома в кластере по области пространства, граница которой проходит по точкам минимума электронной плотности. Процедура определения принадлежности точки пространства к тому или иному атому основана на сравнении пространственных производных электронной плотности по направлениям на 8–10 ближайших атомов к данной точке (Рыжков, 1998).

Полученные в расчете энергетические дискретные диаграммы МО $n_i(\varepsilon_i)$ пересчитывают в кривые плотности электронных состояний $P(\varepsilon) = \sum_i P_i(\varepsilon)$, где функции $P_i(\varepsilon)$ получают обычно гауссовым размытием по энергии всех МО кластера:

$$P_i(\varepsilon) \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon-\varepsilon_i}{2\sigma}\right),$$

где σ – параметр размытия (обычно 0.01–0.05 Ридберг). Плотность состояний, с учетом эффективных сечений фотоионизации, может быть сопоставлена с рентгеновскими фотоэлектронными спектрами твердых тел. Спектры парциальных плотностей состояний (например, O2p кислорода, Fe3d железа и т.п.) могут быть сопоставлены с рентгеновскими спектрами эмиссии и поглощения.

Самосогласованный кластерный метод X_a -DVM детально описан в работах (Ellis, Painter, 1970; Averill, Ellis, 1977; Губанов и др., 1984); в наших расчетах использована, в основном, нерелятивистская версия, в основе которой лежит текст программы, предоставленный Институту химии твердого тела УрО РАН Д. Эллисом, профессором Северо-западного университета (г. Эванстон, США), в 1979 году; за прошедшие 30 лет возможности программы существенно расширены сотрудниками Института химии В.А. Губановым, А.Л. Ивановским, М.В. Рыжковым, С.П. Фрейдманом, Д.Л. Новиковым и др.. Приближения нерелятивистского метода Хα-дискретного варьирования и режимы расчета применительно к моделированию дефектов в минералах с ионноковалентным типом химической связи описаны нами в (Щапова и др., 2000). Для расчета примесей U, Th и Pu в минералах использована оригинальная программа М.В. Рыжкова, реализующая релятивистский метод дискретного варьирования (РДВ) (Rosen, Ellis, 1975; Adachi, 1977).

5.2.3. Метод расчета радиационного повреждения материалов (программа SRIM)

Моделирование радиационного повреждения минералов циркона и монацита проводилось нами с использованием программы SRIM (Stopping and range of ions in matter) версии 2008 (Ziegler et al., 1985). В ней задача о прохождении частиц сквозь вещество решается на основе метода Монте-Карло (метода статистических испытаний), который состоит в последовательном моделировании случайных, независимых друг от друга соударений налетающей частицы и атомов мишени. При этом реализуется большая совокупность таких событий, а конечные величины определяются путем соотношения вероятностей тех или иных исходов статистических испытаний. Задача решается на основе приближения бинарных атомных столкновений (binary collision approximation - BCA, Eckstein, 1991; Robinson, 1994), в котором столкновения описываются рассеивающим потенциалом:

 $V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(\frac{r}{a})$, где $\Phi(\frac{r}{a})$ – «универсаль-

ная» экранирующая функция;

$$\Phi\left(\frac{r}{a}\right) = \sum_{i=1}^{4} A_i \exp\left[-B_i\left(\frac{r}{a}\right)\right],$$

*А*_jи*B*_j-эмпирические константы, имеющиеся для всех комбинаций налетающая частица-мишень,

$$a = \frac{0.8854a_{Bohr}}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}}$$
 – длина экранирования.

Подстановка V(r) в выражение для классичес-

кого интеграла рассеяния в дает:

$$\theta = \pi - 2 \int_{\frac{\pi}{2}/a}^{\infty} \frac{(p/a)dX}{X^2 \left[1 - \frac{1}{X} \cdot \frac{\Phi(X)}{\varepsilon} - \frac{(p/a)^2}{X^2}\right]^{1/2}},$$

где X=r/а и p/a – приведенные расстояние и прицельный параметр. Таким образом, классический интеграл рассеяния θ становится функцией кинетической энергии частицы ε и значения p/a, вычисляемых методом Монте-Карло: $\varepsilon = \frac{E_{co}}{(Z_1 Z_2 e^2/a)}$, где $E_{co} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}E$, а E – энер-

гия налетающей частицы. Энергия Т, передаваемая атому мишени налетающей частицей в процессе рассеивания, рассчитывается как:

$$\frac{T}{E} = \frac{1}{2}\Lambda(1 - \cos\theta) = \Lambda \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$
$$= \frac{\Lambda}{4}\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^2 \varphi^2 = \frac{m_1}{m_2}\varphi^2,$$

где $\varphi = \frac{\theta}{1 + m_1/m_2}$ – угол рассеяния. Столкновение происходит, если угол между направлениями движения налетающей частицы до и после рассеивания на атоме мишени изменяется более чем на 5°. Величина длины пробега частицы находится как:

$$L = \frac{(0.09)^2 (1 + m_1/m_2)^2}{8\pi a^2 N} \left[\int_0^\infty \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \left(\frac{p}{a}\right) d\left(\frac{p}{a}\right) \right]^{-1}$$

Параметр р определяется из выражения:

$$p = \left(\frac{-\ln(1-w)}{\pi LN}\right)^{1/2}$$

где *w* – случайное число в диапазоне от 0 до 1.

Программа SRIM позволяет выполнять корректные оценки степени радиационного повреждения различных материалов, в том числе и минералов, особенно в случае взаимодействия с ними легких частиц высоких энергий, в частности, αчастиц. Приближение ВСА имеет ограничения для тяжелых ионов, поскольку не учитывает коллективные смещения атомов (прямую аморфизацию вещества), а также динамику накопления повреждений – рекомбинацию дефектов и перекрытие каскадов.

Входными параметрами для расчета являются масса и кинетическая энергия налетающих частиц, а также данные об атомах, составляющих вещество мишени, а также плотность мишени; значения пороговой энергии смещения атомов E_d ; значения кристаллической энергии их связи; значения поверхностной энергия связи атомов мишени (при расчетах эфектов ее поверхностного «распыления»). При этом в программе не учитывается структура вещества мишени и ани-

зотропия радиационных повреждений; также все участвующие частицы считаются электрически нейтральными, в частности, двукратно ионизированные ионы Не, возникающие при α-распаде, рассматриваются как атомы Не. В результате расчетов могут быть получены оценки глубины проникновения частиц и профиль их распределения в мишени; пространственное распределение потерь энергии на ионизацию вещества и возбуждение тепловых колебаний; распределение плотности вакансий по глубине; общее число вакансий, образуемых одной налетающей частицей и др. Несмотря на отмеченные приближения и ограничения, с помощью программы получены результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными, в частности, для минерала циркона (см., например, Ewing, 2003).

При расчетах повреждения циркона и монацита α-частицами и тяжелыми ядрами отдачи нами использованы параметры мишени и налетающих частиц, приведенные в табл. 5.3.

Табл. 5.3. Параметры мишени и налетающих частиц, использованные в расчетах радиационного повреждения минералов

		Значение для м	инералов
N⁰	Параметры мишени и налетающих частиц	Циркон, твердый раствор циркон-коффинит	Монацит (Се)
1	Плотность, г/см ³	4.68 (циркон); 4.684, 4.692, 4.705, 4.711, 4.720* (циркон-коффинит состава x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10)	5.26
2	Пороговые энергии смещения атомов, эВ	75.7 (Zr)* 75.6 (Si)* 24.7 (O)* (U)*	30.7 (O)* 123.7 (P)* 35.3 (Ce)*
3	Энергия связи атомов в решетке, эВ	3 (Zr)** 2 (Si)** 3 (O)** 3 (U)**	3 (O)** 3 (P)** 3 (Ce)**
4	Налетающие частицы; энергия, МэВ	Атомы He***, 5.5	Атомы Не, 8.784–3.954 Ядра отдачи 0.169–0.069
5	Количество частиц, шт	3000	3000

Table. 5.3. Target and incident particle parameters used for radiation damage calculations

Примечание. * – результаты, полученные в настоящей работе методом полуэмпирического структурного моделирования для циркона и твердых растворов циркон-коффинит $U_x Zr_{1-x} SiO_4 (x=0-1)$; ** – параметры, заложенные в программе SRIM; *** – облучение α -частицами моделируется облучением атомами He.

5.3. Моделирование атомной и электронной структуры циркона: высококристаллический циркон, примесные и собственные дефекты, твердые растворы циркон-коффинит

5.3.1. Атомная структура кристаллического циркона по данным полуэмпирического моделирования^{*}

Расчет структуры кристаллического циркона выполнен с целью определения адекватности двух наборов межатомных потенциалов (см. табл. 5.2) и возможности их использования в последующем при расчетах структурных дефектов (набор межатомных потенциалов и расчет I) и твердых растворов (набор межатомных потенциалов и расчет II). Моделирование проводилось для циркона (пространственная группа *I*4₁/*amd*, тетрагональная сингония).

Таблица 5.4. Расчетные и экспериментальные структурные характеристики циркона

Table 5.4. Calculated and experimental structure charac	c-
teristics of zircon	

No	Характеристика		Значение	
J1≌	структуры	Расчет I	Расчет II	Эксп.**
1	<i>a,</i> Å	6.501	6.613	6.607
2	<i>c,</i> Å	6.157	6.012	5.982
3	Объем V, Å ³	260.23	262.89	261.12
4	Плотность г/см ³	4.68	4.63	4.6–4.7
5	Расстояние Zr-Si, Å	3.078	3.006	2.991
6	Расстояние* Zr -O ^c , Å	2.099	2.133	2.13
7	Расстояние* Zr -O ^e , Å	2.305	2.371	2.269
8	Расстояние Si-O, Å	1.63	1.581	1.622
9		2.392	2.476	2.43
10		2.551	2.674	2.494
11	Расстояния О-О _і , Å	2.787	2.633	2.752
12		2.832	2.841	2.842
13		3.031	3.105	3.071

Примечание. * - Zr-O^e - удлиненное и Zr-O^e – укороченное расстояние Zr-O (Rios et al., 2000); ** – экспериментальные данные согласно (Robinson, 1971).



Рис. 5.4. Фрагмент структуры циркона, иллюстрирующий особенности ближнего порядка. Додекаэдры ZrO_8 соединяются с тетаэдрами SiO₄ общими ребрами, образуя смешанные цепи полиэдров в направлении кристаллографической оси *c*, и общими вершинами в направлениях *a*, *b*. Укороченные (compressed) расстояния Zr-O^e – расстояния от Zr до атомов О общих вершин; удлиненные (elongated) расстояния Zr-O^e – расстояния от Zr до атомов О общих ребер

Fig. 5.4. Zircon structure fragment

Фрагмент структуры, иллюстрирующий особенности ближнего порядка в матрице циркона, представлен на рис. 5.4.

Расчеты с использованием обоих наборов межатомных потенциалов дают результаты, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными структурными параметрами и физическими характеристиками циркона (табл. 5.4–5.5). Отклонение δ расчетных значений постоянных решетки *a* и *c* от эксперимен-

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Поротниковым А.В. и Замятиным Д.А.

Mo	Vanatzanuazute Muuana za		Знач	ение	
145	ларактеристика минерала	Расчет І	Расчет II	Эксп.*	Эксп.**
1	Энтропия при 300 К, Дж/моль К	88.22	96.19	-	-
2	Теплоемкость C_v , Дж/моль·К	100.78	107.7	-	-
3	Модуль упругости С ₁₁ , ГПа	429.1	313.5	423.7	258.5
4	С ₁₂ , ГПа	62.3	44.1	70.3	179.1
5	С ₁₃ , ГПа	180.8	95.4	149.5	154.2
6	С ₃₃ , ГПа	591.6	377.1	490	380.5
7	С ₄₄ , ГПа	105.5	76.6	113.6	73.3
8	С ₆₆ , ГПа	23.7	46.2	48.5	111.3
9	Диэлектрическая постоянная	10.54	10.51	8.3–9.0	-

Таблица 5.5. Расчетные и экспериментальные физические характеристики циркона

Table 5.5. Calculated and experimental physical characteristics of zircon

Примечание. * – и ** – экспериментальные данные согласно (Ozkan et al., 1974) и (Lide, 2004).

тальных величин (Robinson et al., 1971) составляет – 1.6 и 2.9 % в рамках расчета I, а для расчета II эти отклонения равны 0.1 и 0.4 %, соответственно. Заметим, что представленные в литературе результаты моделирования имеют близкую степень согласия с экспериментом (см. рис. 5.1). Рассчитанные значения расстояний Zr-O^e, Zr-O^e, Si-O отклоняются от экспериментальных данных незначительно: менее 1.6 и 2.6 % при расчете I и II, соответственно; исключение составляет лишь расстояние Zr-O^e, отклоняющееся от

эксперимента на 4.5 %. Отметим, что экспериментальные данные по значениям модулей упругости значимо варьируют по образцам циркона различного генезиса (Ozkan et al., 1974; Lide, 2004), что затрудняет проведение сопоставлений с расчетными данными. Представляется, что межатомные потенциалы, использованные нами при обоих расчетах, можно считать достаточно корректными для выполнения моделирования твердых растворов в системе циркон-коффинит, а также структурных дефектов в цирконе.

5.3.2. Атомная структура дефектов в цирконе, образованных примесями РЗЭ, Y, Hf, Th, U, Pu и P, по данным полуэмпирического моделирования^{*}

В соответствии с общепринятыми представлениями об изоморфизме примесей в структуре циркона (см. например, Краснобаев и др., 1988; Hoskin, Schaltegger, 2003) ионы РЗЭ, Y, Hf, Th, U и Pu замещают в минерале ионы Zr. При расчетах нами полагалось, что все примесные РЗЭ за исключением Tb и Ce входят в структуру в состоянии окисления 3+; для Tb и Ce, следуя цитированным работам, предполагалась степень окисления 4+, преобладающая как в синтетических активированных кристаллах, так и в природных разностях. Принимая во внимание способность к восстановлению для примесных атомов Eu,

предполагалась степень окисления 2+. Известно (Finch, Hanchar, 2003), что зарядовая компенсация при замещениях TR³⁺, Y³⁺ → Zr⁴⁺ может осуществляться по ксенотимо-подобному типу, т.е. сопровождаться замещениями P⁵⁺ → Si⁴⁺; в связи с этим нами было выполнено моделирование вхождения примеси Р⁵⁺ в позицию Si, а также были рассмотрены парные дефекты различной локальной геометрии: TR³⁺ (Y³⁺) → Zr⁴⁺ совместно с Р⁵⁺→Si⁴⁺. Примеси радиоактивных элементов U, Th и Pu, а также типичная для циркона примесь Hf рассчитывались в состоянии окисления 4+; Ри моделировался также в состоянии окисления 3+, которое реализуется в синтетических кристаллах, выращенных в восстановительных условиях (Hess et al., 1998).

^{*)} Настоящий раздел работы выполнен совместно с Поротниковым А.В.

Анализ полученных модельных результатов свидетельствует о том, что наименьшая релаксация структуры имеет место при замещениях $Hf \rightarrow Zr$, что вполне очевидно и в рамках анализа значений ионных радиусов: их величины для 8-координированных катионов Zr^{4+} и Hf^{4+} практически совпадают. Рассчитанные размеры катионных позиций Zr^{4+} и Hf^{4+} свидетельствуют об их близости и согласуются как с известным фактом формирования твердых растворов в системе $HfSiO_4$ – $ZrSiO_4$ во всей области составов, так и сширокой распространенностью примеси Hf в природных разностях (Hoskin, Schaltegger, 2003).

Замещения U⁴⁺ (Th⁴⁺) \rightarrow Zr⁴⁺ приводят к увеличению размеров катионной позиции в соответствии с повышенным значением ионных радиусов U⁴⁺ и Th⁴⁺ по сравнению с таковым для Zr⁴⁺. Установлено, что внутренние додекаэдрические углы в полиэдре MeO₈ (Me=U⁴⁺, Th⁴⁺), прилежащие к оси *c*, изменяются: углы θ_1 связи O^c-Me-O^c увеличиваются, а углы θ_2 связи O^e-Me-O^e уменьшаются. Фиксируется пропорциональное удлинение расстояний Me-O^e и Me-O^c (рис. 5.5), т.е. замещения U⁴⁺ (Th⁴⁺) \rightarrow Zr⁴⁺ приводят к увеличению размеров катион-кислородных додекаэдров и некоторому искажению их формы.

Аналогично искажается катионная позиция и при замещении $Ce^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$; напротив, при замещении $Tb^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$ не обнаружено пропорционального изменения расстояний Me-O^e и Me-O^e, фиксируемого для других четырехвалентных примесных катионов.

В целом, полученные результаты качественно согласуются с экспериментально найденным ростом межатомных расстояний Me-O^e и Me-O^e в ряду ортосиликатов $HfSiO_4$ - $ZrSiO_4$ -USiO₄-ThSiO₄ (Finch, Hanchar, 2003).

При замещении $Pu^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$ расчет предсказывает более существенные искажения структуры ближайшего окружения Pu по сравнению с изоморфизмом U^{4+} и Th^{4+} . Расчетные данные об увеличении межатомных расстояний $Pu-O^{c}$ и $Pu-O^{c}$ на 0.147 и 0.156 Å удовлетворительно согласуются с экспериментально найденным методом EXAFS (Hess et al., 1998) ростом расстояний Pu-O в среднем на 0.2 Å. При этом рассчитанные расстояния Pu-Zr и Pu-Si изменяются по сравнению с исходными Zr-Zr и Zr-Si менее значимо – на 0.009 и 0.044 Å, соответственно, т.е. встраивание катиона Pu^{3+} в структуру циркона сопровождается сильными локальными иска-



Рис. 5.5. Соотношение межатомных расстояний Ме-O^e и Ме-O^e в додекаэдрах MeO₈ в структуре циркона. Залитые символы – расчет: круги – примеси Hf⁴⁺, Tb⁴⁺, Ce⁴⁺, U⁴⁺, Th⁴⁺; квадраты – примеси Yb³⁺, Y³⁺, Ho³⁺, Gd³⁺, Eu³⁺, Pu³⁺, Nd³⁺, La³⁺; треугольники – примеси Ti²⁺ и Eu²⁺. Незалитые символы – эксперимент: круги – циркон (1 – (Yu et al., 2001); 2 – (Hazen, Finger, 1979); 3 – (Robinson et al., 1971); 4 – (Finch et al., 2001a); 5 – (Mursic et al., 1992); 6 – (Wyckoff, 1965); 7 – (Rios et al., 2000)); квадраты – гафнон, коффинит, торит (Finch, Hanchar, 2003); треугольники – средние значения расстояний для синтетического циркона с примесями Lu, Yb, Dy по данным EXAFS (Finch et al., 20016)

Fig. 5.5. Interatomic distances Me-O $^{\rm o}$ and Me-O $^{\rm o}$ in ${\rm MeO}_8\text{-}{\rm dodecahedron}$ in zircon

жениями, но затухающими на малых (порядка 3.6 Å) расстояниях от примеси.

При изоморфизме TR³⁺->Zr размеры додекаэдрической позиции TR увеличиваются при переходе от тяжелых РЗЭ к легким в соответствии с увеличением их ионного радиуса в этом ряду. Наименьшая релаксация катионной позиции характерна при вхождении Yb и Ho, а также близкого к ним Ү; в наибольшей степени расстояния в додекаэдре изменяются при вхождении La, Nd, Eu и Gd. Расчеты примесных тревалентных РЗЭ с нелокальной зарядовой компенсацией, как и в случае четырехвалентных катионов, предсказывают пропорциональную связь двух размерных параметров додекаэдров Ме-О^е и Ме-О^с (см. рис. 5.5); при этом форма додекаэдров для четырех- и трехвалентных катионов - различна, что приводит к различному положению соответствующих точек на диаграмме Ме-О^с-Ме-О^с. Углы связи О^с-Ме-О^с увеличиваются, а О^е-Ме-О^е уменьшаются с ростом ионного радиуса примеси РЗЭ. Полученные результаты качественно согласуются с найденным рентгенографически (Finch et al, 2001а) и методом EXAFS (Finch et al, 2001б) увеличением среднего расстояния Ме-О с ростом ионного радиуса примесного катиона РЗЭ.

Локальные искажения катион-кислородных додекаэдров можно характеризовать параметром σ:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{8} \left(\sum_{i=1}^{4} \left(\frac{R_i - R_i^{Zr}}{R_i^{Zr}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{4} \left(\frac{\theta_i - \theta_i^{Zr}}{\theta_i^{Zr}} \right)^2 \right)},$$

где $R_i = \text{Me-Oe}(+)$, Me-Oe(+), Me-Oe(-), Me-Oe(-); $\theta_i = \theta_1(+), \theta_2(+), \theta_1(-), \theta_2(-)$; знаки «+» и «-» обозначают положительное и отрицательное направления оси *c*, вдоль которых измеряются соответствующие расстояния и углы; индекс «Zr» обозначает расстояния и углы в додекаэдре с Zr. Степень искажения додекаэдров трех- и четырехвалентных катионов увеличивается с ростом ионного радиуса примеси (табл. 5.6). Наибольшие искажения получены для легких трехвалентных РЗЭ (La, Nd и Eu); для последних величина σ превышает таковую для всех рассчитанных трех- и четырехвалентных катионов, включая крупный катион Th⁴⁺. Полученные данные согласуются с фактом преимущественного вхождения тяжелых РЗЭ в структуру циркона (Краснобаев, 1986; Hoskin, Schaltegger, 2003).

Для двухвалентных примесей Ti²⁺ и Eu²⁺ в структуре циркона без введения их локальной зарядовой компенсации характерны значительные деформации додекаэдрической позиции.

Таблица 5.6. Рассчитанные характеристики додекаэдрических позиций в структуре циркона при замещениях $Me \rightarrow Zr$ Table 5.6. Calculated characteristics of dodecahedral MeO_{g} -positions in zircon with Me-impurity ions

Nº	Me	Ионный радиус по Шеннону, Å	$\theta_{_{1}},\circ$	θ ₂ , °	Me-O ^c , Å	Me-O ^e , Å	σ, отн. ед.	ΔЕ*, эВ
1	Zr^{4+}	0.84	156.3	62.5	2.099	2.305	0.0000	0
2	Hf^{4+}	0.83	156.3	62.5	2.1	2.305	0.0002	0.01
3	Tb^{4+}	0.88	157.0	61.9	2.139	2.359	0.0160	5.7
4	Ce^{4+}	0.97	157.8	61.6	2.185	2.391	0.0290	8.4
5	U^{4+}	1.00	158.0	61.5	2.198	2.401	0.0329	9.3
6	Th^{4+}	1.05	158.5	61.3	2.228	2.426	0.0421	11.2
7	Yb ³⁺	0.985	157.9	61.9	2.181	2.399	0.0291	33.0
8	Y^{3+}	1.019	158.2	62	2.2	2.416	0.0348	34.1
9	Ho ³⁺	1.015	158.1	61.7	2.199	2.416	0.0349	34.0
10	$\mathrm{Gd}^{_{3^+}}$	1.053	158.5	61.5	2.222	2.438	0.0425	35.4
11	Eu ³⁺	1.066	158.6	61.4	2.228	2.444	0.0446	35.8
12	Pu^{3+}	-	158.9	61.3	2.246	2.461	0.0503	36.9
13	Nd^{3+}	1.109	159.0	61.3	2.25	2.465	0.05162	37.2
14	La ³⁺	1.16	159.4	60.9	2.28	2.496	0.0619	39.2
15	Ti ²⁺	0.86	157.0	61.8	2.141	2.427	0.0289	54.2
16	Eu^{2+}	1.25	159.5	60.7	2.297	2.573	0.0769	62.1
17	La ³⁺ /P ^{5+**}		2.301(-) 2.297(+)	2.468(-) 2.584(+)	156.9 (+) 163.9 (-)	55.0(+) 61.5(-)	0.0828	12.2
18	Y^{3+}/P^{5+**}		2.202(-) 2.204(+)	2.366(-) 2.514(+)	154.1(+) 163.6(-)	55.7(+) 62.8(-)	0.0592	17.1
19	Pu ³⁺ /P ^{5+**}		2.259(-) 2.257(+)	2.424(-) 2.552(+)	155.7(+) 163.8(-)	55.4(+) 62.0(-)	0.0715	14.3
20	Yb ³⁺ /P ^{5+**}		2.179(-) 2.182(+)	2.343(-) 2.503(+)	153.4(+) 163.6(-)	55.8(+) 63.1(-)	0.0557	18.1
21	${ m Hf}^{4+}/{ m P}^{5+**}$		2.086(-) 2.091(+)	2.249(-) 2.249(+)	151.2(+) 162.8(-)	56.5(+) 64.0(-)	0.0416	50.4
22	Ce^{4+}/P^{5+**}		2.184(-) 2.184(+)	2.343(-) 2.509(+)	153.3(+) 164.0(-)	55.4(+) 62.8(-)	0.0582	42.1

Примечание. * – ∆Е – энергия примесного дефекта, вычисленная в приближении Мотта-Литлтона как разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него; ** – структурные характеристики дефектов Ме/Р приведены для случая размещения Р в тетраэдре, связанном с дефектным додекаэдром общим ребром через атомы О^е.

При этом расстояния до атомов второй координационной сферы существенно ниже исходных в идеальной структуре циркона, в частности, расстояние Ti-Zr меньше Zr-Zr на 0.1 Å, вследствие меньшего, чем в цирконе, электростатического отталкивания катитонов Ti и Zr. Подобные замещения приводит к нарушениям порядка на значительных расстояниях вокруг примеси. Представляется, что более реалистичные модели вхождения двухвалентных катионов требуют введения их локальной зарядовой компенсации.

При вхождении примесных атомов в додекаэдрические позиции циркона структурные нарушения «распространяются» за пределы первой координационной сферы дефекта и вызывают искажение тетраэдрических позиций Si: связи Si с атомами О, принадлежащими примесному додекаэдру, становятся более короткими, а углы O-Si-O, прилежащие к оси с, увеличиваются в тетраэдрах, связанных с MeO₈ общими ребрами, и уменьшаются в тетраэдрах, связанных с МеО, общими вершинами. Расчеты предсказывают существенные различия структурной релаксации в зависимости от зарядового состояния примеси (рис. 5.6). Наименьшие изменения межатомных расстояний Si-O и внутритетраэдрических углов O-Si-O сопровождают вхождение в додекаэдры катионов Hf⁴⁺, Tb⁴⁺, Ce⁴⁺, U⁴⁺, Th4+. Сравнение с экспериментальными данными для кремнекислородных тетраэдров соответствующих ортосиликатов показывают, что в расчетах получены разумные значения тетраэдрических углов и расстояний.

При переходе к трехвалентным примесям наблюдается скачкообразное изменение расстояний и углов кремнекислородных тетраэдров. Анализ результатов показывает, что основной причиной изменения характера искажений тетраэдров при изменении зарядового состояния примеси является различный характер смещений катионов Si: для четырехвалентных примесей тетраэдр смещается как целое в сторону от примеси, в результате чего размеры и форма тетраэдров изменяются мало; для трехвалентных катионов смещения атомов Si значительно меньше (вследствие менее сильного электростатического отталкивания катионов), а степень искажения тетраэдров выше. При замещениях позиции Zr катионами с формальным зарядом 2+ деформации тетраэдров допол-



Рис. 5.6. Соотношение внутритетраэдрических углов O-Si-O и межатомных расстояний Si-O в тетраэдрах SiO₄ в структуре циркона при изоморфных замещениях катионов в позиции Zr. Залитые символы – расчет: круги – тетраэдры SiO₄, связанные с примесным додекаэдром MeO₈ общей вершиной (зона I); квадраты – тетраэдры SiO₄, связанные с MeO₈ общим ребром (зона II). Незалитые символы – эксперимент: круги – циркон (Yu et al., 2000; Наzen, Finger, 1979; Robinson et al., 1971; Finch et al., 2001; Mursic et al., 1992; Wyckoff, 1965; Rios et al., 2000); квадраты – гафнон, коффинит, торит (Finch, Hanchar, 2003)

Fig. 5.6. O-Si-O intertetrahedral angles vs Si-O interatomic distances in zircon with Me-impurity ions

нительно усиливаются; напряжения в кремнекислородной подрешетке, которые должны возникать при подобных замещениях, очевидно, будут препятствовать таким замещениям, если они не сопровождаются локальной зарядовой компенсацией.

При условии локальной компенсации по ксенотимо-подобному типу (при наличии атомов Р в одной из ближайших к дефекту позиций Si) структура дефектного додекаэдра зависит от расположения атома Р. В случае его размещеняи в тетраэдре, связанном с додекаэдром общим ребром через атомы О^е, симметрия додекаэдра снижается за счет более существенного удлинения расстояний Me-O^e и Me-O^c, направленных в сторону атома примесного Р; степень искажения додекаэдров увеличиваются при этом в 1.3-1.9 раза по сравнению с одиночным дефектом. В случае размещения атома Р в тетраэдре, связанном с додекаэдром общими вершинами через атомы О°, происходит еще более сильное снижение симметрии исходного додекаэдра; длины

всех связей и внутренние углы становятся неэквивалентными. Отметим, что рассчитанные размеры тетраэдров PO_4 в структуре циркона заметно меньше размеров SiO_4 : расстояния P-O составляют 1.533 Å, что практически совпадает с экспериментальным значением в ксенотиме (Boatner, 2002).

Энергии примесных дефектов ΔE , вычисленные в приближении Мотта-Литлтона как разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него (табл. 5.6 и рис. 5.7), зависят от степени искажения дефектного додекаэдра. Указаные энергии увеличиваются в ряду от Hf⁴⁺ к Th⁴⁺ и от Yb³⁺ к La³⁺ и, напротив, уменьшаются в ряду от Yb³⁺/P⁵⁺ к La³⁺/P⁵⁺ с ростом ионного радиуса примеси в додекаэдрической позиции. Вычисленные значения ΔE для U⁴⁺ и Pu⁴⁺ практически совпадают с полученными в работах (Meis, Gale, 1998; Williford et al., 2000). Для парных дефектов оценивались энергии связи компонентов в комплексе; получены значения 0.9 эВ для La³⁺/P⁵⁺, 0.6 для Y³⁺/P⁵⁺, 0.7 для Yb³⁺/P⁵⁺, 0.8 для Pu³⁺/P⁵⁺. Вероятность формирования примесных дефектов, характеризуемая энергией растворения E_{sol} примесей, нами не оценивалась.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Наименьшие изменения додекаэдра структуры циркона имеют место при замещениях Hf¹⁺→Zr⁴⁺. Замещения Tb⁴⁺, Ce⁴⁺, U⁴⁺, Th⁴⁺→Zr⁴⁺ приводят к увеличению размеров катион-кислородных додекаэдров и искажению их формы. Вхождение Pu³⁺ вызывает

Согласно данным спектроскопических исследований в природном цирконе широко распространены разнообразные кислородно-вакансионные дефекты, различающиеся своими характеристиками – термической стабильностью, оптико-люминесцентными свойствами и др. Их разнообразие в значительной степени обусловлено различными вариантами зарядовой компенсации вакансий (см., например, Солнцев и др., 1974; Вотяков и др., 1986; Краснобаев и др., 1988; Кетре et al., 2000; Claridge et al., 2000; Laruhin et al., 2002; Tennant et al., 2004). В частности, радиационные дефекты SiO_n^{m-} (моно-



Рис. 5.7. Соотношение рассчитанного значения энергии ΔE (разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него, приближение Мотта-Литлтона) и степени искажения додекаэдрической позиции

Fig. 5.7. Energy ΔE vs degree of dodecahedral position distortion

существенные искажения структуры ближайшего окружения при малом радиусе их распространения в окрестности примеси. При замещениях TR³⁺—Zr размеры додекаэдра увеличиваются при переходе от тяжелых РЗЭ к легким. Искажения кремнекислородной подрешетки растут при переходе от четырех- к трехи двухвалентным примесям. Наиболее энергетически выгодны четырехвалентные замещения. Ксенотимоподобная зарядовая компенсация типа TR³⁺/P снижает энергию вхождения РЗЭ в структуру циркона.

5.3.3. Атомная структура собственных вакансионных дефектов^{*}

и дивакансии кислорода в различном зарядовом состоянии) часто ассоциированы с примесными катионами TR³⁺, Y³⁺ и с вакансиями циркония Zr. С целью определения локальной структуры вакансионных дефектов и оценки степени разупорядочения кристаллической структуры циркона при авторадиационном повреждении нами выполнены расчеты следующих дефектов – моновакасии кислорода V₀; моновакансии кислорода с компенсацией вакансией циркония V_{0i}/V_{Zrj}; дивакансии кислорода V_{0i0j} (здесь i, j – номера атомов O в тетраэдре (SiO₄)⁴⁻, при вариациях которых были учтены различные взаимные ориентации компонентов этого сложного дефекта, рис. 5.8). Собственные дефекты

^{*)} Настоящий раздел работы выполнен совместно с Замятиным Д.А.

моделировались в ионном приближении, в частности, рассматривались вакансии анионов и катионов (V_o", V_{zr}"", V_{si}"") (штрихи и точки далее опущены для упрощения их записи). Для определения энергии дефектов по Френкелю и оценок пороговых энергий смещения рассчитывались также дефекты внедрения – междоузельные катионы Zr^{....}, Si^{....} и анион O_i".

Результаты расчета локальной структуры ряда кислородных вакансий представлены на рис. 5.9, а их структурные параметры приведены в табл. 5.7. Их анализ свидетельствует о том, что во всех случаях введение вакансии атома О приводит к значительной структурной релаксации - к смещению ближайшего атома Si по направлению к плоскости трех оставшихся атомов О с образованием практически плоской пирамиды SiO, высотой h с межатомными расстояниями Si-O_i. Полученный результат близок к известной модели асимметричной релаксации кислородной вакансии в кварце (Rudra, Fowler, 1987), согласно которой при отсутствии электронов на вакансии атом Si смещается в плоскость трех атомов О; при захвате дефектным комплексом одного или двух электронов атом Si релаксирует в обратную сторону. Аналогичные изменения структуры зафиксированы и в расчетной работе по циркону (Pruneda, Artacho, 2005). Для моновакансии атома О в цирконе нами установлено, что атом Si смещается дальше плоскости трех кислородов, т.е. высота пирамиды h принимает знак «-» (табл. 5.7). Кроме того, имеет место увеличение расстояния Zr-Zr между катионами, разделенными дефектной SiO₂-группировкой на оси с, а также изменение расстояний Zr-Zr и Si-Si между катионами соседних цепей вдоль осей а и b (см. табл. 5.7). Представляется, что отмеченные особенности возникают вследствие недостатка отрицательного заряда в области вакансии и изменения вклада кулоновского отталкивания катионов. С ростом концентрации кислородных моновакансий такая структурная релаксация может приводить к увеличению постоянных решетки, что согласуется с экспериментальным фактом расширения элементарной ячейки циркона на ранних стадиях его радиационной деструкции (Murakami et al., 1991; Weber, 1993; Salje et al., 1999). Релаксация структуры вокруг моновакансии атома О приводит также к нерегулярности длин связей Si-O в окружающих дефект тетраэдрах; этот эффект



Рис. 5.8. Фрагмент структуры циркона. Нумерация атомов для иллюстрации различных взаимных ориентаций компонентов парных дефектов. Рассчитаны вакансия атома O_4 ; вакансия O_4 с компенсацией вакансией $Zr - V_{O4}/V_{Zrj}$, j=1-6; вакансия O_4 с компенсацией примесным Y, замещающим Zr, $-V_{O4}/(Y^{3+}\rightarrow Zr_j^{4+})^{1-}$, j=1-6; (4) дивакансия $O - V_{O10}$, j=1,4

Fig. 5.8. Zircon structure fragment

можно охарактеризовать среднеквадратичным отклонением межатомных расстояний от регу-

лярного значения
$$S_{Si-O} = \sqrt{\frac{\sum_{i} (x_i - r_0)^2}{n}}$$
 (здесь

 r_0 и x_i – регулярное межатомное расстояние Si-О и расстояния Si-O в окружении дефекта, соответственно, n – количество таких расстояний в ближайшем окружении дефекта) (табл. 5.7). Для моновакансии атома O нами учитывалось ее влияние на искажения четырех тетраэдров в сфере радиусом 5.5 Å (n=16); для вакансии Zr – шести тетраэдров в сфере радиусом 4.5 Å (n=24).

Релаксация локальной структуры существенно различна для различных случаев взаимной ориентации вакансий атомов О и Zr. Локальный избыток отрицательного заряда вблизи вакансии Zr приводит к значительным сдвигам ближайших катионов по направлению к ней. При этом форма пирамидальной группировки SiO₃ меняется от почти совпадающей с таковой в регулярном тетраэдре (V₀₄/V₇₄) до практически плоской Таблица 5.7. Рассчитанные параметры релаксации структуры циркона при образовании вакансионных дефектов

				Пар	аметры стр	уктуры		
N⁰	Дефект	Si-O _i , Å	h*, Å	Si-O ^{**} , Å	$\begin{array}{c} \mathbf{Si}_{1}-\mathbf{Si}_{2},\\ \mathbf{Si}_{3}-\mathbf{Si}_{4},\mathbf{A}\end{array}$	$\begin{array}{c} Zr_1 - Zr_2, \\ Zr_3 - Zr_4, A \end{array}$	Zr ₅ -Zr ₆ , Å	S _{si-O} , Å
1	Регулярная структура	1.633 1.633 1.633	0.519	-	6.488 6.488	6.488 6.488	6.184	0
2	V ₀₄	1.568 1.568 1.546	-0.171	-	6.385 6.467	6.569 6.812	6.403	0.014
3	V ₀₄ /V _{Zr1} (V ₀₄ /V _{Zr2})	1.646 1.541 1.590	-0.351	1.863 (1)	6.373 6.376	- 6.794	6.298	0.048
4	V_{04}/V_{Zr3}	1.653 1.653 1.537	-0.644	-	6.401 6.418	6.423	6.258	0.018
5	$V_{04}^{}/V_{Zr4}^{}$	1.652 1.652 1.538	0.641	-	6.398 6.419	6.437	6.267	0.018
6	V ₀₄ /V _{Zr5}	1.590 1.590 1.485	0.011	-	6.467 6.669	6.570 6.504	-	0.030
7	$\mathrm{V_{O4}}/\mathrm{V_{Zr6}}$	1.570 1.570 1.748	-0.535	1.685 (1)	6.363 6.587	6.179 6.747	-	0.038
8	V ₀₁₀₂	1.575 1.575	-	1.718 (2)	6.418 5.422	6.937 6.600	6.407	0.051
9	V ₀₁₀₄	1.530 1.530	-	-	5.775 5.775	6.824 6.824	6.402	0.053
10	V _{Zr}	-	-	-	6.066 6.066	6.689 6.689	6.209	0.049

Table 5.7. Calculated parameters of zircon structure with vacancy defects

Примечание. * – знак «-» перед величиной h означает, что ион Si смещен за плоскость трех O; ** – число в скобках – количество атомов O на данном расстоянии от атома Si.

 $({\rm V}_{\rm O4}/{\rm V}_{\rm Zr5})$ или «вывернутой» в обратную сторону $({\rm V}_{\rm O4}/{\rm V}_{\rm Zr3},{\rm V}_{\rm O4}/{\rm V}_{\rm Zr6}).$ Некоторые конфигурации парного дефекта ${\rm V}_{\rm O}/{\rm V}_{\rm Zr}$ вызывают снижение эффекта расширения элементарной ячейки; можно предполагать, что при этом напряжения сжатия и растяжения частично компенсируют друг друга. Сравнение значений среднеквадратичных отклонений S_{Si-O} показывает, что моновакансии атома О меньше всего искажают кремнекислородное окружение; наибольшие искажения вносят парные дефекты ${\rm V}_{\rm O4}$ /

 V_{Zrl} и V_{O4} / V_{Zr2} , а также кислородные дивакансии. Близкий по величине эффект разупорядочения дают вакансии атома Zr. Отметим, что при замещении позиции Zr примесными катионами ближайшие тетраэдры искажаются значительно меньше, в частности, $S_{Si-O} = 0.007$ Å для примесного иона U⁴⁺. Таким образом, представляется, что вклад вакансионных дефектов в неоднородное уширение рамановских спектров, в частности, обусловленных колебательными модами SiO₄-тетраэдров, более значите-



Рис. 5.9. Фрагменты структуры циркона с дефектами V_{04} (a), V_{04}/V_{Zr2} (б) и V_{0102} (в). Пунктиром выделено сближение дефектного Si с соседними тетраэдрами и образование мостиковых связей Si3-O-Si (б) и Si3-O-Si-O-Si4 (в)

Fig.5.9. Zircon structure fragments with $V_{\rm O4}$ (a), $V_{\rm O4}/V_{\rm Zr2}$ (6) and $V_{\rm O1O2}$ (B) defects

лен, чем вклад структурного разупорядочения при формировании твердых растворов, например, в системе циркон-коффинит.

В ряде случаев релаксация окружения парного дефекта V_0/V_{zr} сопровождается смещением пирамидальной группировки SiO₂ как целого, сближением ее с другим тетраэдром и возникновением в ней дополнительной связи Si-O₁ с длиной, несколько превышающей регулярное межатомное расстояние в тетраэдра (см. табл. 5.7 и рис. 5.6); в результате этого координация дефектного атома Si вновь становится близкой к 4, а координация одного из атомов О вблизи вакансии Zr приобретает вид $-s_{i} - o_{z_{r} \text{ вместо}}^{s_{i}} - s_{i} - o_{z_{r} \text{ в регулярной струк-}}^{z_{r}}$ туре. Например, в случае V_{04}^{-}/V_{2r1}^{-} (или V_{04}^{-}/V_{2r2}^{-}) наблюдается сближение дефектного атома Si с атомом Si, или Si, (рис. 5.9). Полученные данные свидетельствуют о том, что результатом возникновения вакансий атомов О и Zr может быть соединение между собой кремнекислородных тетраэдров, изолированных в регулярной структуре. Создание вакансий можно считать начальным этапом полимеризации кремнекислородной сетки, характерной для метамикт-

Структурная релаксация решетки вокруг дивакансии атомов О зависит от взаимного расположения одиночных вакансий – на одном общем ребре (V₀₁₀₂) или на соседних общих ребрах (V₀₁₀₃) полиэдров в смешанных цепях. В

ного циркона.

первом случае в результате поворота и деформации дефектных додекаэдров ZrO₇ два соседних тетраэдра (с центральными атомами Si, и Si,) приближаются к дефектной группировке, и между ними формируются две дополнительные связи Si-O_л длиной 1.718 Å; координация центрального атома Si вновь приближается к тетраэдрической; при этом возникает мостиковый фрагмент Si3-O-Si-O-Si4 (рис. 5.9 в). Таким образом, дивакансии атомов О приводят к росту степени полимеризации кремнекислородной сетки в дефектных областях. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что создание мостиковых фрагментов Si-O-Si и полимеризация тетраэдров происходит не только в процессах прямой аморфизации структуры в каскадах атомных смещений, как это обычно предполагается (см., например, обзор Ewing et al., 2003), но и в процессе создания точечных дефектов, т.е. на самых ранних этапах радиационной деструкции циркона.

Энергии ΔЕ изолированных вакансий и междоузельных атомов, вычисленные в приближении Мотта-Литлтона как разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него, приведены в табл. 5.8. Полученные значения близки к данным полуэмпирического моделирования других авторов (см. табл. 5.1). Энергия образования парных дефектов зависит от взаимного расположения вакансий в комплексе; наибольшее значение энергии связи вакансий атома Zr и O (5.2 эВ) получено для дефекта V_{O4} / V_{Zr6} , а наименьшее (3.5 эВ) – для V_{O4} / V_{Zr5} . Для дивакансий атомов О энергия связи (V_{O1O2}) несколько превышает таковую для V_{O1O4} . Эти оценки указывают на повышенную стабильность фрагментов, содержащих в своем составе связи Si-O-Si, которые отсутствуют в идеальной структуре циркона.

Энергии образования дефектов Zr, Si и O по Френкелю и по Шоттки, определенные по значениям ΔЕ и структурной энергии решетки циркона (-239.6 эВ), составляют 11.2, 10.9, 5.5 и 6.3 эВ, соответственно.

Полученные величины типичны для энергий формирования дефектов в оксидах; их значения укладываются в диапазон расчетных величин энергий формирования дефектов в цирконе, полученных в работах (Akhtar, Waseem, 2001;

Таблица 5.8. Рассчитанные энергии изолированных дефектов в цирконе

N⁰	Дефект	ΔЕ, эВ	$\Delta E_{_{\rm Hepen}}, \Im B$
1	V _{Zr} ''''	84.3	130.6
2	$V_{Si}^{\prime\prime\prime\prime\prime}$	104.7	165.5
3	V _o "	22.1	38.6
4	Zr _i	-62.0	20.8
5	Si,	-82.9	-14.3
6	$O_i^{\prime\prime}$	-11.1	10.8
7	$rac{V_{O4}}{V_{Zr1}} / rac{V_{Zr1}}{V_{Zr2}}$	102.2	-
8	$\mathrm{V}_{\mathrm{O4}}/\mathrm{V}_{\mathrm{Zr3}}$	101.8	-
9	$\mathrm{V}_{\mathrm{O4}}/\mathrm{V}_{\mathrm{Zr4}}$	101.9	-
10	$\mathrm{V}_{\mathrm{O4}}/\mathrm{V}_{\mathrm{Zr5}}$	102.9	-
11	$\mathrm{V}_{\mathrm{O4}}/\mathrm{V}_{\mathrm{Zr6}}$	101.2	-
12	V ₀₁₀₂	47.1	-
13	V ₀₁₀₄	46.8	-

Table 5.8. Calculated energies of isolated defects in zircon

Примечание. * ΔE – энергии изолированных дефектов, вычисленные в приближении Мотта-Литлтона как разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него; $\Delta E_{\text{нерел}}$ – энергия, равная разности структурных энергий решетки с дефектом до релаксации и решетки без дефекта.

Williford, 1999; Meis, Gale, 1998; Park et al., 2001; Crocombette, 1999; Pruneda, Artacho, 2005).

Нами предпринята попытка оценки пороговых энергий смещения атомов Е, в радиационных процессах с использованием данных полуэмпирического моделирования. Известно (см, например, Лейман, 1979), что смещение атомов при взаимодействии налетающей частицы с веществом мишени является быстрым процессом (порядка 10-14 с), а релаксация структуры после смещения длится значительно дольше (более 10⁻¹³ с). В связи с этим значения энергии Е,, требуемой для неравновесного процесса выбивания атома из решетки и необратимого смещения его в междоузельное пространство, превышают энергии образования дефектов по Френкелю, определяемые при условии термодинамического равновесия. Поэтому для оценок Е, могут быть использованы значения энергии $\Delta E_{_{\text{нерел}}}$, равные разности структурных энергий решетки с дефектом до релаксации и решетки без дефекта. Такой подход был использован в работе (Williford et al., 1998); наибольшие трудности при его применении связаны с заданием местоположения выбитого атома. В цитированной работе оно определялось с помощью пробных расчетов релаксации структуры при размещении дефекта внедрения на разных расстояниях и в различных направлениях от вакансии; дефект считался стабильным, если релаксация не приводила к рекомбинации вакансии и выбитого атома. Авторами получен значительный разброс Е_д по нескольким направлениям смещения; однако усредненные величины Е₄ для атомов Zr, Si и O, составляющие 90.4, 20.4 и 53.4 эВ, плохо воспроизводят значения пороговых энергий, рассчитанных методами молекулярной динамики. На наш взгляд, для корректного задания местоположения внедренного атома целесообразно провести статистический анализ релаксированных структур междоузлия при задании большого количества его начальных, стартовых положений, т.е. надежно определить координаты потенциальных мест захвата выбитых атомов в решетке вне зависимости от их первоначального направления движения. Вследствие этого в наших расчетах координаты междоузельных дефектов определялись путем их пробных размещений в 1000 неэквивалентных позиций в элементарной ячейке с последующим статистическим анализом релаксированТаблица 5.9. Пороговые энергии смещения атомов в цирконе

10		Зна	чения І	Е _d , эВ п	о данні	ым*
JN⊇	Атом	Ι	II	III	IV	V
1	Zr	75.7	90.4	76	90	60
2	Si	75.6	20.4	85	98	48
3	0	24.7	53.4	38	32	23

Table 5.9. Atom displacement energies in zircon

Примечание. * — по данным расчетов, выполненых в настоящей работе (I); II — (Williford, 1998); III — (Ewing et al., 2003, ссылка на Meis, personal communication); IV — (Crocombette, Chaleb, 2001); V - (Park, 2001).

ных структур и выбором наиболее вероятного расположения дефекта с использованием оригинальной программы А.В. Поротникова. На следующем этапе рассчитывалось значение энергии нерелаксированной структуры при расположении междоузельного атома в его наиболее вероятной позиции. В предположении невзаимодействующих вакансии и внедренного атома пороговая энергия образования парного дефекта рассчитывалась как полусумма энергий изолированных вакансии и междоузлия в нерелаксированной решетке, например, для атома Zr как $E_d(Zr) = (\Delta E_{nepes}(V_{Zr}''') + \Delta E_{nepes}(Zr_i'''))/2$. Рассчитанные таким образом значения пороговых энергий приведены в табл. 5.9 в сопоставлении с данными работ (Williford, 1998; Ewing et al., 2003, ссылка на Meis, personal communication; Crocombette, Chaleb, 2001; Park, 2001). Видно, что наши результаты удовлетворительно согласуются с данными расчетов методами молекулярной динамики и устоявшимися представлениями о величине и соотношении E_d для атомов Zr, Si и O.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. При образовании кислородных вакансий положение ионов первой и второй координационных сфер вокруг вакансии существенно деформируется по сравнению с идеальной решеткой. В случае моновакансии атомов О происходит смещение атома Si дефектного тетраэдра за плоскость трех оставшихся атомов О. При образовании парных вакансий атомов О и Zr релаксация их ближайшего окружения зависит от их взаимного расположения и в ряде случаев приводит к образованию мостиковых фрагментов Si-O-Si. Дивакансии атомов О могут приводить к образованию группировок Si-O-Si-O-Si, т.е. в процессе образования вакансионных дефектов на ранних стадиях радиационной деструкции циркона может происходить частичная полимеризация его кремнекислородных тетраэдров. На основании предложенного авторами подхода проведены оценки пороговых энергий смещения E₄ для атомов Zr, Si и O в цирконе.

5.3.4. Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон-коффинит (Zr_{1-x},U_x)SiO₄*

Первоначально с использованием потенциалов взаимодействия, приведенных в табл. 5.1, нами была рассчитана локальная структура и свойства крайних членов твердого раствора – циркона и коффинита; анализ реультатов свидетельствует об их удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, в частности, значения параметров решетки воспроизводятся с точностью порядка 1 %. Эти потенциалы были использованы для расчета параметров f_{pac} твердых растворов циркон-коффинит (здесь f_{pac} – постоянные решетки *a*, *b*, *c* или плотность р твердого раствора). На рис. 5.10 приведены зависимость отклонения $\Delta f = f_{pac} f_{a\partial\partial}$ от состава твердого раствора (здесь $f_{a\partial\partial} = f_1 (1-x) + f_2 \cdot x$ – «аддитивный» параметр, а x – мольная доля коффинита, $f_1 u f_2$ – значения параметров для циркона и коффинита, соответственно). Из рис. 5.10 видно, что для постоянных решетки a (b) наблюдаются положительные, а для c – отрицательные отклонения от аддитивной функции (правила Вегарда). Этот результат указывает на наличие анизотропии структурных деформаций в смешанном соединении (Zr_{1-x}, U_x)SiO₄: в направлениях a (b) увеличение размеров элементарной ячейки оказывается выше, а в

^{*)} Настоящий раздел работы выполнен совместно с Замятиным Д.А., Ереминым Н.Н., Урусовым В.С.



Рис. 5.10. Концентрационные зависимости отклонений рассчитанных значений постоянных решетки (а) и плотности (б) от аддитивной зависимости для твердого раствора $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$. 1–3 – Δa , Δb , Δc , соответственно

Fig. 5.10. Calculated values of $(a_{calc}-a_{add})$, $(c_{calc}-c_{add})$, $(b_{calc}-b_{add})$ (a) and $(d_{calc}-d_{add})$ (b), a_{calc} , b_{calc} , c_{calc} – calculated lattice constants, d_{calc} – calculated value of density, a_{add} , c_{add} , b_{add} , d_{add} – additive values of lattice constants and density

направлении с – ниже, чем можно ожидать с учетом роста среднего размера катионов в додекаэдрических позициях при замещении U->Zr. В расчетах получено отрицательное отклонение от аддитивной зависимости для мольного объема ΔV системы циркон-коффинит и положительное отклонение для плотности До от состава твердого раствора (рис. 5.10); в классической теории твердых растворов такое поведение (отклонение от правила Ретгерса) связывается с наличием взаимодействия замещающих друг друга катионов и возможным образованием сверхструктур (Вест, 1988). Весьма вероятно, что взаимодействие атомов U и Zr в соседних додекаэдрах действительно имеет место для твердого раствора $(Zr_{1,x}, U_x)SiO_4$; это предположение основано на результатах нашего расчета электронного строения примеси ато-



Рис. 5.11. Концентрационные зависимости средних межатомных расстояний U-O^e (1), Zr-O^e (2), U-O^e (3), Zr-O^e (4) в твердых растворах $(Zr_{I_{-x}}, U_x)SiO_4$. Сплошные линии – линейная аппроксимация расчетных значений, пунктир – аддитивное изменение межатомных расстояний в модели виртуального кристалла, штрих-пунктир – индивидуальные расстояния примесный катион-кислород в кристалле-хозяине в модели чередования связей

Fig. 5.11. Concentration dependence of average interatomic distances U-O^e (1), Zr-O^e (2), U-O^e (3), Zr-O^e (4) in $(Zr_{1,x}, U_x)SiO_4$ solid solution

мов U в цирконе (Рыжков и др., 2008), показавших заметные отличия электронного строения атомов O в позициях, общих для додекаэдров ZrO₈ и UO₈, по сравнению с атомами O в чистом цирконе. В то же время необходимо подчеркнуть, что в настоящей работе эффекты упорядочения специально не моделировались; полученную закономерность для ΔV и $\Delta \rho$ следует считать следствием геометрических особенностей структуры циркона, приводящих к его анизотропному деформированию при замещениях Zr→U.

Формирование твердого раствора происходит при существенном искажении локальной структуры додекаэдров ZrO_8 и UO_8 по сравнению с чистыми компонентами – цирконом и коффинитом; изменяются как средние значения расстояния (размеры полиэдров), так и их разброс. Изменения средних значений расстояния катион-кислород удовлетворительно аппроксимируются линейными зависимостями от состава раствора (рис. 5.11), которые графически занимают промежуточное положение между прямыми, соответствующими виртуальному кристаллу (аддитивное изменение межатомных расстояний показано пунктиром на рис. 5.11), и прямыми, соответствующими постоянству индивидуальных расстояний катион-кислород (модель чередования связей показана штрих-пунктиром). С ростом параметра x средние расстояния катион-кислород увеличиваются; при этом увеличение расстояний Zr-O^c и U-O^c более существенно, чем Zr-O^e и U-O^e; при переходе от циркона к коффиниту среднее расстояние четырех коротких связей Me-O^c увеличивается на 10, а четырех длинных Me-O^e – на 5 %.

Средняя степень релаксации катионных позиций (длин связей катион-кислород) относительно их гипотетической релаксации в виртуальном кристалле может быть численно охарактеризована параметром «податливости» позиции (site complience) (Dollase, 1980):

$$c_{\rm S} = \frac{\bar{R}_{\rm m6.p.} - R}{R_{\rm add} - R},$$

где $\bar{R}_{m_{B,p.}}$ – среднее значение расстояний катионкислород в растворе данного состава, R_{add} – аддитивное значение расстояния катион-кислород для виртуального кристалла данного состава, *R* – расстояние в чистом беспримесном кристалле (Еремин, Урусов, 2009); чем ближе с к 1, тем ближе твердый раствор к виртуальному кристаллу. Значения с составляют 0.48 для Zr-O^c и 0.39 для Zr-O^e, что указывает на меньшую изменчивость («податливость») среднего по смешанному кристаллу расстояния Zr-O^e по сравнению с Zr-O^e. Этот результат может быть объяснен анизотропией сочленения полиэдров SiO₄ и ZrO₈ в структуре циркона (общими вершинами посредством связей Me-O^c в направлениях a(b) и общими ребрами посредством связей Me-O^e в направлении с, приводящей к облегченной деформируемости структуры в направлениях *a* (*b*) по сравнению с направлением с. Этот результат объясняет причину анизотропии деформации элементарной ячейки смешанного кристалла. Аналогичный вывод об анизотропии локальных деформаций твердых растворов цирконкоффинит сделан в работе (Geisler et al., 2005) на основании экспериментально установленных различий уширения полос рамановских спектров, соответствующих модам колебаний

различной симметрии. Полученный результат согласуется и с известным фактом анизотропного (преимущественного в направлениях а, b) уменьшения постоянных решетки циркона при отжиге радиационных повреждений его структуры (Rios et al., 2000; Geisler et al., 2002). Для межатомных расстояний U-O^c и U-O^e значения с составляют, соответственно, 0.44 и 0.57. Величина с_с для U-О^с близка к таковой для Zr-O^c, т.е. длины связей катион-кислород для атомов Zr и U в направлениях a(b) релаксируют аналогично друг другу; в то же время величина с для Zr-O^e существенно меньше величины с для U-O^e, т.е. среднее межатомное расстояние Zr-O^e оказывается более консервативной величиной, чем U-O^e.

Рассчитанные средние значения расстояния Si-О также монотонно увеличиваются в твердом растворе от 1.58 до 1.61 Å при переходе от циркона к коффиниту; увеличение средних размеров кремнекислородных тетраэдров с ростом содержания U в цирконе составляет 3·10⁻⁴ Å/мол. % U. Эти изменения согласуются с установленным методом рамановской спектроскопии красным сдвигом частот v₁ (974 см⁻¹) и v₂ (1008 см⁻¹) валентных колебаний SiO₄-тетраэдров при увеличении концентрации U в цирконе (Geisler et al., 2005). С учетом значений сдвига этих линий v1 и v3 (соответственно, -0.67 см⁻¹/мол. % U и -0.75 см⁻¹/ мол. % U) в предположении определяющего влияния длины связи на частоту колебания кремнекислородных тетраэдров размерный параметр сдвига в твердом растворе может быть оценен величиной порядка 2.4·10³ см⁻¹/Å.

Функции распределения расстояний, предсобой зависимости ставляющие количества межатомных расстояний катион-кислород определенной длины от величины этого расстояния (в сверхъячейке из 384 атомов), представлены на рис. 5.12 для твердых растворов с x=0.02-0.14. Растворы такого состава представляют наибольший интерес, поскольку реализуются на практике. Видно, что положения основных максимумов распределения расстояний Zr-O^c, Zr-O^e и Si-O близки к рассчитанным значениям для бездефектного кристаллического циркона (пунктир на рис. 5.12 a, б); с ростом xуказанные расстояния увеличиваются, наблюдается расщепление пиков распределения, увеличивается их ширина. Аналогичные изменения наблюдаются и в распределении расстоя-



Рис. 5.12. Функции распределения межатомных расстояний Zr-O (a), U-O (б), Si-O (в) в сверхячейке из 384 атомов для твердых растворов ($Zr_{1,x}, U_x$)SiO₄, x=0.02-0.14. Пунктир – рассчитанные значения расстояний (Zr-O^e)₄, (Zr-O^e)₁, (Si-O)₁ в цирконе и (U-O^e)₈, (U-O^e)₈ в коффините. Кривые 1–5 – x=0.02, 0.05, 0.08, 0.11 и 0.14

Fig. 5.12 Distribution function of interatomic distances Zr-O (a), U-O (6), Si-O (B) in the super cell consisting of 384 atoms for $(Zr_{1,x}, U_x)SiO_4$ solid solution

ний U-O^c, U-O^e, основные максимумы которых с ростом параметра х постепенно приближаются по величине к рассчитанным значениям для бездефектного коффинита (пунктир на рис. 5.12, в). Появление и рост дополнительных пиков на функциях распределения расстояний Zr-O с ростом параметра x отражают искажения структуры второй координационной сферы примесного U. Так, анализ локальных деформаций показывает, что межатомные расстояния Zr-O^e длиной ~2.32Е (несколько меньшей расчетного значения для основного пика) возникают в додекаэдрах ZrO₈, связанных с UO₈ через тетраэдры SiO_4 в направлении оси *c*; несколько укороченные расстояния Zr-O^c (~2.07-2.09 Å) и несколько удлиненные расстояния Zr-O^e $(\sim 2.40 \text{ Å})$ возникают в додекаэдрах ZrO₈, связанных с UO_° общими ребрами. При этом происходит также деформация соседних тетраэдров SiO₄, приводящая к образованию новых пиков (1.55 и 1.62 Å) на функции распределения расстояний Si-O. Деформации второй координационной сферы точечными примесными атомами в цирконе детально проанализированы нами ранее (Щапова и др., 2006; см. п. 5.3.2).

На основе полученных данных нами были рассчитаны значения среднеквадратичного

отклонения межатомных расстояний от их средних значений в сверхячейке по формуле:

$$S_x = \sqrt{rac{\sum_i n_i \cdot (x_i - \langle x \rangle)^2}{\sum_i n_i - 1}},$$

(где x_i – межатомное расстояние данного типа, n_i – количество таких расстояний в сверхячейке, $\langle x \rangle = \sum n_i \cdot x_i / \sum n_i$ – среднее межатомное расстояние данного типа). Зависимости S от состава твердого раствора представлены на рис. 5.13. Величины S_x численно характеризуют степень структурной (или геометрической) неупорядоченности смешанного кристалла, являющегося в данном случае, в соответствии со способом генерации сверхячейки, полностью композиционно неупорядоченным. Величины s имеют важный физический смысл, в частности, они определяют неоднородное уширение спектральных параметров (Клява, 1988) и влияют на термодинамические функции системы (Урусов, 1987; Урусов и др., 1997). С ростом параметра х дисперсия увеличивается для всех типов межатомных расстояний; ее максимальные значения наблюдаются в области x=0.5-0.6. Наибольшая дисперсия межатомных расстояний характерна для связей Zr-O^e, для которых сред-

нее по сверхячейке значение, как было показано выше, напротив, является наиболее консервативным. Вклады в разупорядочение всех остальных межатомных расстояний, включая Si-O, значительно ниже и соизмеримы между собой; таким образом, основной вклад в структурное разупорядочение твердого раствора вносит цирконий-кислородная подрешетка. Рассчитанные концентрационные зависимости S_ сопоставлены на рис. 5.13 с концентрационной зависимостью ширины полосы решеточных колебаний $Zr(E_{a})$ рамановских спектров (Geisler et al., 2005). Полученное в расчетах наибольшее разупорядочение твердого раствора в области средних концентраций согласуется с резким уширением полосы с ростом концентрации U; преобладающий разброс межатомных расстояний Zr-О по сравнению с Si-O согласуется с экспериментальным фактом более значительного уширения решеточных мод, в которые вовлечены колебания как катионной, так и кремнекислородной подрешеток, по сравнению с уширением мод локализованных колебаний SiO₄-тетраэдров. Отметим, что расчеты предсказывают несимметричный вид концентрационных зависимостей уширения от состава с максимумом, сдвинутым относительно центра в область преобладания коффинита; экспериментальные данные для твердых растворов, близких к коффиниту, в литературе отсутствуют.

Приведенные данные иллюстрируют возможность проведения численных оценок степени структурной неупорядоченности твердых растворов в рамках метода полуэмпирического атомистического моделирования.

Полученные результаты позволяют рассчитать термодинамические характеристики твердых растворов в соответствии с представлениями (Урусов, 1987; Урусов и др., 1997). С учетом аддитивного характера термодинамических функций функции смешения твердых растворов (разности ТФ твердого раствора и ТФ механической смеси компонент) выражаются в виде:

$$\Delta G_{\rm cm} = \Delta H_{\rm cm} - T \Delta S_{\rm cm} = \Delta U_{\rm cm} + P \Delta V - T \Delta S_{\rm cm}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{_{\rm CM}}$, $\Delta U_{_{\rm CM}}$ и $\Delta S_{_{\rm CM}}$ – энтальпия, энергия и энтропия смешения;

$$\Delta G_{_{CM}} = G(x) - x_1 G_1 - x_2 G_2, \qquad (2)$$

$$\Delta \Pi_{cm} - \Pi(x) - x_1 \Pi_1 - x_2 \Pi_2, \tag{5}$$

$$\Delta U_{cM} = U(x) - x_1 U_1 - x_2 U_2$$
(4)



Рис. 5.13. Концентрационные зависимости значений среднеквадратичного отклонения межатомных расстояний Zr-O^c, Zr-O^c, U-O^c, U-O^c, Si-O (точки) от их средних значений в сверхячейке из 384 атомов для твердых растворов ($Zr_{1,x}, U_x$)SiO₄. Пунктир – концентрационная зависимость ширины полосы решеточных колебаний Zr (E_g) рамановских спектров, полученная в работе (Geisler et al., 2005) аппроксимацией экспериментальных данных для образцов с x=0.006-0.116 на всю область составов экспериментальных значений выражением $\Gamma(x)=Wx(1-x)+\Gamma_0$; $\Gamma(x)$, $\Gamma_0=2.8$ см⁻¹ –ширина линии в твердом растворе и цирконе при комнатной температуре, соответственно, W=107.9 – подгоночный параметр

Fig. 5.13. Concentration dependence of interatomic distance Zr-O^e, Zr-O^e, U-O^e, U-O^e, Si-O (points) and FWHM of lattice vibrations band (dotted line) $Zr(E_g)$ in Raman spectra according to (Geisler et al., 2005)

 $(x_1, x_2 -$ мольные доли компонентов раствора, $H_1, H_2, U_1, U_2, -$ энтальпии и энергии образования чистых компонентов раствора, H(x) и U(x)– энергия и энтальпия образования твердого раствора). С учетом того факта, что при обычных давлениях величиной работы против давления $P\Delta V$ при изменении объема можно пренебречь, энтальпия смешения может быть рассчитана по приближенной формуле:

$$\Delta H_{\rm cm} \approx \Delta U_{\rm cm} = U(x) - U_1 x_1 - U_2 x_2.$$
 (5)

Энтропия смешения твердого раствора может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta S_{cm} = S_{\kappa o \mu \phi} + \Delta S_{\kappa o \pi}, \tag{6}$$

где $\Delta S_{_{KOI}} = S_{_{KOI}}(x) - S_1 x_1 - S_2 x_2 -$ колебательная

энтропия смешения, $S_{\text{кон}\phi} = R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ конфигурационная энтропия однопозиционного бинарного твердого раствора. В данном подходе редполагается, что величины $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{кол}}$ зависят лишь от состава и не зависят от температуры.

Уравнения (1), (5), (6) позволяют определить термодинамические функции смешения $\Delta H_{\rm см}$ и $\Delta G_{\rm см}$ во всем диапазоне составов и температур с использованием рассчитанных по программе GULP величин структурной энергии U(x) и колебательной энтропии $S_{\kappa o \sigma}(x)$ для твердых растворов и U_1 , U_2 , S_1 , S_2 для чистых компонентов – циркона и коффинита. Кроме того, на основе рассчитанной энтальпии смешения может быть определен параметр взаимодействия компонентов раствора:

$$Q = \Delta H_{c_{M}} / x_{1} x_{2}. \tag{7}$$

Чем больше величина параметра взаимодействия Q, тем меньше взаимная растворимость компонентов; если параметр взаимодействия не зависит от состава твердого раствора, то раствор называют регулярным, и критическая температура распада такого раствора может быть оценена как T=Q/4 (Q – кал/ моль); если Q зависит от состава, то раствор является субрегулярным. Величина Q сильно зависит от локальных деформаций структуры твердого раствора.

Концентрационные зависимости ТФ приведены на рис. 5.14. Структурная энергия системы растет с ростом доли коффинита в растворе (рис. 5.14, а). Энтальпия образования твердого раствора в области промежуточных составов имеет достаточно высокие значения (рис. 5.14 б), что указывает на низкую взаимную растворимость циркона и коффинита. Параметр взаимодействия нелинейно зависит от состава (рис. 5.14, в); таким образом, твердые растворы (Zr_{1,v},U_v)SiO₄ являются субрегулярными. Вычисленные с учетом энтропийного вклада (рис. 5.14, г) концентрационные зависимости $\Delta G_{_{CV}}$ при различных температурах (рис. 5.14, д) позволяют определить критические условия растворимости из условия равенства нулю второй и третьей производных свободной энергии смешения по составу. Для составов x>0.1 перегибы на кривых ΔG_{av} , соответствующие равенству нулю второй производной, фиксируются только при температурах T>2000 К. При T<1500 К ДG положительна во всей области составов, что соответствует отсутствию растворимости. На рис. 5.14, е приведена кривая сольвуса. Границы области растворимости составляют 2 мол. % USiO₄ в цирконе и 5 мол. % ZrSiO₄ в коффините при температуре ~1750 °C. Таким образом, проведенные расчеты композиционно-неупорядоченных твердых растворов циркон-коффинит предсказывают значительно более низкие пределы растворимости в системе по сравнению с экспериментальными данными, согласно которым предел растворимости USiO, в цирконе составляет x=0.02-0.04 (Mumpton, Roy, 1961) и x<0.10 при 900 °C (Ushakov et al., 1999). Аналогичный результат был получен в расчетной работе (Ferriss et al., 2010), где граница растворимости коффинита в цирконе была оценена величиной 0.01 мол. % при 1000 К. Можно сделать заключение, что чистые безводные синтетические и природные твердые растворы циркон-коффинит являются термодинамически неравновесными.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Композиционно-неупорядоченные твердые растворы циркон-коффинит демонстрируют заметные отклонения от правил Вегарда и Ретгерса. Обнаружено анизотропное (преимущественно в направлениях а, b) расширение структуры смешанного кристалла $(Zr_1, U_r)SiO_4$ с ростом параметра x. Средние расстояния катион-кислород с ростом параметра х увеличиваются; при этом увеличение расстояний Zr-O^c и U-O^c более существенно, чем Zr-O^e и U-O^e; имеет место также небольшой рост размеров тетраэдров SiO₄. В области малых содержаний коффинита дисперсия всех межатомных расстояний увеличивается с ростом x; для связей U-O^c и U-O^e она имеет максимум при x=0.08-0.14; основной вклад в структурное разупорядочение вносит катион-кислородная подрешетка. Полученные результаты иллюстрируют возможность проведения оценок степени структурной (геометрической) неупорядоченности твердого раствора расчетным путем. Расчеты термодинамических характеристик твердых растворов предсказывают границы области растворимости 2 мол. % $USiO_4$ в цирконе и 5 мол. % $ZrSiO_4$ в коффините при температуре ~1750 °С.



Рис. 5.14. Рассчитанные концентрационные зависимости термодинамических характеристик твердых растворов $(Zr_{1,x}, U_x)SiO_4$ в расчете на формульную единицу: а – структурная энергия решетки *U*; б – энтальпия смешения $\Delta H_{c,w}$; в – параметр взаимодействия *Q*; г – энтропия смешения $\Delta S_{c,w}$ (1), колебательная энтропия $\Delta S_{\text{кол}}$ (2), конфигурационная энтропия $S_{\text{конф}}$ (сплошная линия); д – энергия смешения Гиббса при T=1550, 1750, 1800, 1850, 1900 и 1950 К, полученная аппроксимацией расчетных значений полиномом четвертого порядка; г – сольвус системы циркон-коффинит, указанные погрешности точек соответствуют точности графического определения

Fig. 5.14. Calculated thermodynamic characteristics of $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$ solid solution

5.3.5. Электронная структура бездефектного циркона, кварца, бадделеита и дефектов в цирконе^{*}

5.3.5.1. Кристаллический циркон, кварц, бадделеит. Расчетные 55-атомные кластеры $(Zr_{u}Zr_{4}Si_{6}O_{44})^{44}$ и $(Si_{u}Si_{4}Zr_{6}O_{44})^{44}$ представляли собой фрагменты структуры циркона с центральными атомами Zr_u и Si_u (см. рис. 5.4, 5.8); они позволяли учесть все основные структурные особенности циркона – наличие изолированных тетраэдров SiO₄, тройную координацию атомов кислорода O(Zr, Zr, Si) с неэквивалентными расстояниями Zr-O^e и Zr-O^e, присутс-

*) Настоящий раздел работы выполнен совместно с Ивановским А.Л. и Рыжковым М.В.



Рис. 5.15. Парциальные спектры плотности электронных состояний Zr, Si и O по данным расчета кластеров (Si_uSi₄Zr₆O₄₄)⁴⁴⁻ (a) и (Zr_uZr₄Si₆O₄₄)⁴⁴⁻ (б). Пунктир – s-состояния, сплошная линия – p-состояния, жирная линия – Zr 4d-состояния

Fig. 5.15 Partial density of states for Zr, Si and O atoms according to calculations of $(Si_{u}Si_{4}Zr_{6}O_{44})^{44}$ (a) and $(Zr_{u}Zr_{4}Si_{6}O_{44})^{44}$ clusters (6)

твие смешанных цепей полиэдров SiO₄ и ZrO₈ вдоль оси с, структурную неэквивалентность сочленения полиэдров в кристаллографических направлениях а, b и c. Для сопоставления нами были проведены расчеты простых оксидов – кварца (пространственная группа Р3,21, структурные полиэдры SiO₄, координация кислорода O(Si,Si)) и бадделеита (пространственная группа mP12, структурные полиэдры ZrO_7 , координация кислорода $O_1(Zr,Zr,Zr)$, О₂(Zr,Zr,Zr,Zr)). В кварце расчет был проведен для 21-атомного кластера (Si₁Si₄O₁₆)¹²⁻, а в бадделеите – для 62-атомного кластера $(Zr_{11}Zr_{11}O_{50})^{52-}$. Поскольку моделируемые химические взаимодействия сосредоточены, в основном, в пределах первой и второй координационных сфер центрального атома кластеров, их выбор для кварца и бадделеита позволял проанализировать электронное строение атомов Si, Zr и O и экстраполировать полученные для них характеристики на таковые в объеме бесконечного кристалла (Губанов и др., 1984).

Спектры парциальных плотностей электронных состояний атомов Si, O и Zr в цирконе приведены на рис. 5.15. Валентная полоса во всех трех минералах образована 2s, 2p-состояниями атомов О, что типично для оксидов. Верхняя часть О2р-подзоны представляет собой несвязывающие, нижняя часть - связывающие О2рсостояния; в области связывающих состояний к О2р-состояниям в цирконе и кварце примешиваются Si 3s-орбитали, к более высоко-лежащим – Si 3p-орбитали. В цирконе и бадделеите происходит также примешивание 4d-состояний Zr. Ширина E₁ O2s-подзоны в цирконе составляет 1.8 эВ, ширина Е, О2р-подзоны – 6.0 эВ; общая ширина полосы кислородных состояний Е, =18.1 эВ. В кварце полоса кислородных состояний и ее подзоны являются более широкими, чем в цирконе: E₁=3.0, E₂=9.0 и E₃=19.8 эВ. Этот результат согласуется с данными наших расчетов (Зацепин и др., 1997), согласно которым формирование смешанного каркаса с трехкоординированным атомом О сопровождается суже-

			Заселенность п	ерекрывания, е*	
N⁰	Орбитали	ZrS	SiO ₄	SiO ₂	ZrO ₂
		$(Si_{II}Si_{4}Zr_{6}O_{44})^{44}$	$(Zr_{_{II}}Zr_{_{4}}Si_{_{6}}O_{_{44}})^{_{44-}}$	$(Si_{_{II}}Si_{_{4}}O_{_{16}})^{12}$	$(Zr_{11}Zr_{11}O_{50})^{52}$
1	Si3s-O2s	-0.005	-	0.019	-
2	Si3p-O2s	0.027	-	0.046	-
3	Si3s-O2p	0.156	-	0.133	-
4	Si3p-O2p	0.280	-	0.242	-
5	Zr5s-O ^e 2p	-	0.018	-	0.020 (O1)
6	Zr5s-O°2p	-	0.011	-	0.016(O2)
7	Zr4d-O ^e 2p	-	0.096	-	0.155(O1)
8	Zr4d -O°2p	-	0.118	-	0.094(O2)

Таблица 5.10. Заселенности перекрывания орбиталей катион-кислород Table 5.10. Overlap occupation of cation-oxygen orbitals

Примечание. * – заселенности перекрывания катион-кислород для центральных катионов кластеров, наиболее корректно передающих электронную структуру в объеме материала; во всех случаях количество связей данного типа катион-кислород равно четырем.

нием зон кислородных состояний также и в фосфатах; этот факт может быть связан с увеличением общей степени ионности связи структуры и уменьшением гибридизации орбиталей О и Si (О и Р). Состояния 4s и 4pZr образуют узкие пики в глубине валентной зоны на глубине 43.8 эВ (Zr4s) и 24.0 эВ (Zr4p) от уровня Ферми. Приведенные данные удовлетворительно согласуются с результатами расчета циркона методом DFT-LDA (Rignanese, et. al., 2001), где получены значения E₁=1.8, E₂=8.0 и E₃=18.0 эВ, различия результатов связаны с более узкой зоной О2р-состояний в нашем расчете при совпадении значений общей ширины кислородных состояний и ширины O2s-подзоны. Рассчитанный спектр кислородных состояний кварца также хорошо воспроизводит структуру его валентной полосы, которая детально изучалась экспериментально и теоретически в большом числе работ (см., например, обзор (Griscom, 1977) и (Xu, Ching, 1999)).

Нижние вакантные состояния в цирконе образованы Zr 4d-орбиталями; энергетический зазор между ними и верхними выраженными пиками валентных состояний составляет 6.5 и 7.1 эВ; в валентной зоне имеются также пики малой интенсивности, отстоящие от Zr 4d-орбиталей на 5.2–5.5 эВ. Таким образом, ширина оптической запрещенной зоны в цирконе может быть оценена величиной 6.5 эВ, переходы малой интенсивности возможны также в области 5.2–5.5 эВ. Эти данные хорошо согласуются с экспериментом (Robertson, 2002) и результатами наших исследований спектров возбуждения собственной люминесценции циркона (глава 4). Зона Zr 4d-орбиталей имеет ширину 3.3 эВ; общая ширина полосы 4d, 5s-состояний Zr составляет ~12.9 эВ; рассчитанная структура вакантных состояний совпадает с таковой по данным рентгеновской спектроскопии поглощения соединений в системе (ZrO₂)_x(SiO₂)_{1-x} (Lucovsky et al., 2001).

Степень ковалентности химической связи в цирконе характеризовали величинами заселенностей перекрывания орбиталей катионкислород (табл. 5.10). Наибольшие значения заселенности перекрывания характерны для Si3s-O2p и Si3p-O2p орбиталей; эти значения увеличиваются при переходе от кварца к циркону; степень ковалентности связи Si-O при переходе от кварца к циркону возрастает. Напротив, заселенность перекрывания Zr4d-О2р и степень ковалентности связи Zr-О уменьшаются при переходе от бадделеита к циркону. В кластере циркона наблюдается неэквивалентность химической связи Zr-O для атомов О^е и О^с общих ребер (в направлении оси z кластера) и общих вершин (в направлениях х, у кластера). Заселенности перекрывания Oe2p-Zr4d понижены по сравнению с O°2p-Zr4d, что позволяет сделать вывод о более высокой степени ковалентности связи во втором случае. Этот эффект может быть ответственным за наблюдаемую экспериментально анизотропию оптических, радиационных и химических свойств циркона.



Рис. 5.16. Карты распределения общей электронной плотности (а) и разностной зарядной плотности (б) в цирконе вокруг центрального атома Si по данным расчета кластера (Si_uSi₄Zr₆O₄₄)⁴⁴⁻. Сечение плоскостью (100): ось c – вертикальна, b – горизонтальна. Изолинии избыточного отрицательного заряда (б) – сплошные линии, избыточного положительного заряда – пунктир

Fig. 5.16. Total (a) and difference (b) electron density maps in zircon

Значения эффективных зарядов атомов и степени ионности є химической связи катионкислород, определяемой как отношение эффективного заряда к формальному) для циркона, кварца и бадделеита приведены в табл. 5.11. Химическая связь Si-O в кварце является более ионной, чем в цирконе, а связь Zr-O в бадделеите – менее ионная, чем в цирконе. Полученные результаты согласуются с эмпирическим правилом изменения ионности-ковалентности химической связи катионов в сложных оксидах (Barr, 1991; Урусов, 1987), согласно которому катион, характеризуемый более высокой ионностью в исходном простом оксиде (в данном случае Zr в ZrO₂), повышает свою степень ионности в сложном, а катион, формирующий исходно более ковалентную связь (в данном случае Si в SiO₂) дает увеличение ковалентности в сложном оксиде. Полученные нами значения зарядов атомов в цирконе близки к результатам расчетов (Guittet et al., 2001); небольшие различия могут быть связаны с упрощенным методом интегрирования заряда в цитированной работе (приписыванием зарядовой плотности каждой точки пространства геометрически ближайшему атому без анализа топологии этого распределения, как это выполнено в настоящей работе). Рост эффективного заряда атома О при переходе от кварца (-1.282е) к циркону (среднее значение -1.256 е) и бадделеиту (среднее значение -1.295 е) подтверждается экспериментальными данными РФЭС (Guittet et al., 2001), где зарегистрирован химический сдвиг линии OIs от $E_{_{CB}}$ =532.7 эВ в кварце до 531.3 эВ в цирконе и $E_{_{CB}}$ =530.0 эВ в бадделеите.

Контурные карты распределения общей и разностной электронной плотности в цирконе (кластер $(Si_{n}Si_{4}Zr_{6}O_{44})^{44}$; сечение плоскостью 100) показаны на рис. 5.16. В плоскости сечения в центре карты лежит центральный атом Si, и два ближайших к нему трехкоординированных атома О^е, четыре периферийных атома Zr (два на оси с и два слева и справа от нее), два периферийных атома Si, а также четыре граничных атома О. Рис. 5.16 иллюстрирует смешанный ионно-ковалентный тип связи в полиэдрах SiO₄ и ZrO_o: 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. Видно, что степень ионности связей Zr-O^e и Zr-O^c превышает степень ионности связи Si-O.

Разностную (деформационную) электронную плотность в общем случае определяется как разность электронной плотности в структуре и электронной плотности невзаимодейсТаблица 5.11. Значения эффективных зарядов атомов q (e) и степени ионности химической связи ε (отн. ед.) катион-кислород для циркона, кварца и бадделеита

		Значение q (е) и ε (отн. ед.)							
№	Атом	ZrSiO ₄ , кластер (Si ₄ Si ₄ Zr ₆ O ₄₄) ⁴⁴⁻	ZrSiO ₄ , кластер (Zr ₄ Zr ₄ Si ₆ O ₄₄) ⁴⁴⁻	SiO ₂ , кластер (Si ₄ Si ₄ O ₁₆) ¹²⁻	ZrO ₂ , кластер (Zr ₁ Zr ₁₁ O ₅₀) ⁵²⁻				
1	Si _u	2.509, 0.627	-	2.571 0.643	-				
2	Zr ₄	-	2.927, 0.732	-	2.718, 0.680				
3	0	-1.282	O ^e =-1.262* O ^e =-1.250*	-1.239	$O_1 = -1.258$ $O_2 = -1.332$				

Table 5.11. Atomic effective charges of	and ionic degree of ca	tion-oxygen chemical bon	$d \epsilon$ for zircon, quartz and baddelite
8			

Примечание. * – в цирконе все атомы О структурно эквивалентны, но атомы О^е и О^е в кластере ($Zr_{\mu}Zr_{4}Si_{6}O_{44}$)⁴⁴⁻ различаются расстояниями до центрального атома Zr_{μ} , в связи с чем в кластерном расчете они имеют разные эффективные заряды.

твующих атомов в основных состояниях, занимающих те же местоположения (Бейдер, 2001; Gibbs et al., 2002); в настоящей работе карты получены вычитанием из общей электронной плотности значения плотности в невзаимодействующих ионах с зарядами, взятыми из самосогласованных расчетов. На рис. 5.16, б видно области избыточного отрицательного заряда, соответствующие областям ковалентного связывания. Полярность связи Si-O проявляется в смещении центра тяжести связывающего заряда в сторону атома О. С внешней стороны тетраэдров вблизи атомов О также наблюдаются области скопления отрицательного заряда, что аналогично особенностям химической связи в кварце (Gibbs et al., 2002). Нами установлено, что максимумы избыточной электронной плотности на линиях связи Si-O смещаются вглубь тетраэдров при переходе от кварца к циркону.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Проанализированы особенности химической связи в кристаллическом цирконе; проведен сравнительный анализ характеристик связи (эффективные заряды атомов, степень ионности-ковалентности, пространственное распределение электронной плотности) в цирконе и простых оксидах – альфа- кварце и бадделеите. Получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными (РФЭС, рентгеновская спектроскопия поглощения, оптическая спектроскопия), что позволяет перейти к моделированию дефектов.

5.3.5.2. Электронная структура примесных атомов U и Pu в цирконе. Известно, что корректные расчеты электронного строения переходных f-элементов, в частности, актиноидов, возможны только в рамках методов, учитывающих релятивистские эффекты. В этой связи расчеты электронной структуры примесных атомов U и Pu в цирконе проведены нами в рамках полностью релятивистского кластерного метода Х_а дискретного варьирования. В результате показано, что для U и Ри релятивистское описание имеет принципиальное значение; спин-орбитальное расщепление уровней U6p1/2 (пик с энергией –27 эВ) и U6p^{3/2} (-17 эВ) в 5.5 раз больше, чем для 4р орбиталей Zr (пики с энергиями -26.6 и 28.4 эВ), причем U6p состояния нельзя считать остовными вследствие значительной гибридизации U6p^{3/2} и O2s орбит. Аналогично, спин-орбитальное расщепление для Рибр^{1/2} (пик с энергией –27.5 эВ) и Рибр^{3/2} (-16 эВ) уровней в 6 раз больше, чем для 4р орбиталей Zr; имеет место гибридизация Рибр^{3/2} и O2s состояний. Для высокоэнергетических U5f, 6d, 7s, 7р-(Pu5f, 6d, 7s, 7p-) уровней спин-орбитальное расщепление находится в пределах 1 эВ, но релятивистские эффекты определяют энергетические и пространственные характеристики этих состояний. Отметим, что релятивистские эффекты в электронном строении валентной полосы ZrSiO, незначительны и становятся заметными только для более глубоких Zr4p состояний (спин-орбитальное расщепление составляет 1.8 эВ).



Рис. 5.17. Парциальные спектры плотности электронных состояний U, Zr, Si и O по данным расчета кластера $(U_{u}Zr_{22}Si_{30}O_{160})^{108-}$

Fig. 5.17. Partial density of states for U, Zr, Si, O atoms according to calculation of $(U_{\mu}Zr_{22}Si_{30}O_{160})^{108-}$ cluster

Для изучения электронного строения циркона с примесными атомами U и Pu использованы расширенные 213-атомные кластеры $(Me_{u}Zr_{2}Si_{30}O_{160})^{108}$, где $Me_{u} = Zr$, U, Pu; релаксация структуры задана в соответсвии с данными расчетов GULP (см. п. 5.3.2). В основную часть кластеров входили центральная группировка Ме_пО₈ (с кислородами О^е, О^с); два атома Si₁, соседних с центральным полиэдром на оси c, четыре атома Zr и четыре атома Si₂, соседних с центральным полиэдром вдоль осей а, b (все со своим кислородным окружением); остальные атомы формировали оболочку кластера, которая в процессе самосогласования оставалась фиксированной, соответствующей структуре идеального циркона.

Примесный атом U. Установлено, что примесные U5f уровни расположены в запрещенной зоне циркона (рис. 5.17); они отстоят от края валентных состояний матрицы на 3.7 эВ. На примесных уровнях располагаются 2 электрона, занимающие орбитали Γ_7 и Γ_8 – симметрии с близкой структурой (86 % U5f^{5/2}, 4 % U5f^{7/2}, 4 % O2p, 2 % U6d^{5/2}). Нижний вакантный уровень Γ_5 – типа имеет близкий состав и энергию на 0.03 эВ выше последнего заполненного Γ_8 состояния. Как и в идеальном цирконе, где Zr-O-взаимодействие носит в значительной степени ковалентный характер, для примесного атома U имеет место ковалентное смешивание U6d–O2p и U5f–O2p орбиталей.

Заселенности перекрывания атомов Zr и Si с ближайшими соседями (табл. 5.12) в релятивистском расчете оказались близкими к полученным нерелятивистским методом (см. п. 5.3.5.1), что подтверждает слабое влияние релятивистских эффектов на химическую связь в цирконе. Заселенности перекрывания U6d и U7s с O°2p, O°2p оказываются близкими к соответствующим величинам для Zr4d и Zr5s; состояния U7p дают заметно меньший вклад в связывание по сравнению с Zr5p AO. В отличие от атома Zr, для примесного U существенным является также взаимодействие U5f – O2p орбиталей.

Сравнение эффективных зарядов атомов в чистом кристаллическом цирконе и цирконе с примесью U (табл. 5.13) показывает, что связь U-O носит более ионный характер, чем Zr-O; электронная плотность с U смещается заметно сильнее (на 0.37 е), чем с Zr. При этом большая часть из «дополнительных» 0.37е переходит на атомы

Таблица 5.12. Заселенности перекрывания орбиталей катион U (Zr)-О по данным расчета релятивистским методом X_a DVM

Table 5.12. Overlap occupation of cation U (Zr)-O orbitals according to relativistic X_{α} DVM method

N⁰	Орбитали	Заселенность перекрывания, е		
1	U5f-O ^e 2p	0.049		
2	U5f-O°2p	0.079		
3	U 6d-O ^e 2p	0.153		
4	U 6d-O°2p	0.202		
5	U 7s-O ^e 2p	0.050		
6	U 7s-O ^c 2p	0.044		
7	U 7p-O ^e 2p	-0.023		
8	U 7p-O°2p	0.020		
9	Zr4d-O ^e 2p	0.144		
10	Zr4d-O°2p	0.208		
11	Zr5s-O ^e 2p	0.054		
12	Zr5s-O°2p	0.055		
13	Zr5p-O ^e 2p	0.012		
14	Zr5p-O°2p	0.058		



Рис. 5.18. Парциальные плотности состояний Pu5f, 6p, 6d, 7s, 7p, O_12s , 2p, O_22s , 2p, Zr_24p , 4d, 5s, 5p и Si2s, 2p, 3s, 3p в кластере $PuZr_{22}Si_{30}O_{160}$ (Pu⁴⁺ Zr³⁺). Состояния *p*, *d* и *f* типа показаны сплошными линиями, *s*-типа — пунктиром

Fig. 5.18. Partial density of states for Pu, O° , O° , Zr, Si atoms according to calculation of $PuZr_{22}Si_{30}O_{160}$ cluster

О^с (с меньшей длиной U-O связи). Заметные отличия эффективных зарядов всех атомов от их формальных степеней окисления подтверждают существенно ковалентный характер взаимодействия Zr-O, Si-O и U-O в данном соединении.

Таким образом, расчеты показали близость характеристик взаимодействия U-O и Zr-O;



Рис. 5.19. Полные плотности состояний беспримесного циркона и циркона с Ри в различной степени окисления и вакансиями в ближайшем окружении

Fig. 5.19. Total density of states for ideal zircon and Pu-doped zircon

установлено, что химическая связь U с атомами О в цирконе имеет существенно ковалентную природу. Особенности электронного строения циркона с примесью U определяются присутствием U5f орбит. Согласно расчетам, эти состояния делают связь U-O более прочной и увеличивают эффективные заряды на атомах O.

Примесный атом Ри. Электронная структура примесного атома Ри в цикроне рассчитана нами для двух зарядовых состояний Pu⁴⁺ и Pu³⁺ без локальной компенсации заряда и с частичной зарядовой компенсацией вакансиями атомов O^e (O^c). В соответствии с данными, полученными из расчетов методом GULP, релаксация решетки

Таблица 5.13. Эффективные заряды атомов в бездефектном цирконе и цирконе с U по данным расчета релятивистским методом X_{α} DVM

Table 5.13.	Atom's	effective	charges	in ideal	zircon	and zirco	n with 1	U according	g to	relativistic X	DVM	I method
									2			

Кластер	Эффективный заряд, е							
ichae rep	Zr ₁₁	U	Oe	Oc	Zr	Si ₁	Si ₂	
$Zr_{12}Zr_{22}Si_{30}O_{160}^{108-}$	2.70	-	-1.26	-1.25	2.74	2.30	2.30	
$U_{\mu}Zr_{22}Si_{30}O_{160}^{108-}$	-	3.07	-1.29	-1.35	2.74	2.30	2.32	

вблизи примесного Pu в присутствии вакансий атомов O^e и O^c различна: в первом случае расстояния Pu-O^c увеличиваются на 0.12-0.21, а Pu-O^e – на 0.12–0.14 Å, а во втором Pu-O^c увеличиваются на 0.12–0.16, а Pu-O^c – на 0.09–0.12 Å.

Парциальные плотности состояний для случая изовалентного замещения Pu⁴⁺→Zr⁴⁺, показаны на рис. 5.18. Примесные Pu5f-уровни оказываются в запрещенной зоне циркона; энергетическая щель между примесной зоной и краем валентных О2рсостояний составляет 1.2 эВ. Число электронов на этих уровнях зависит от зарядового состояния Ри. В модели изовалентного замещения получено, что на примесных уровнях располагаются четыре электрона, занимающие орбитали Г.-, Г.-, Γ₇- и Г₈-симметрии с близкой структурой (84 % Pu5f, 8 % O₁2p , 4 % O₂2p), вклад Pu6d оказывается заметно меньше (порядка 1 %), чем в случае U. Самый нижний вакантный уровень Г_с-типа имеет близкий состав и энергию на 0.3 эВ выше последнего заполненного Г₇-состояния.

Число электронов на примесных уровнях в случае гетеровалентного замешения Pu³⁺→Zr⁴⁺ равно 5. При этом появляется еще одна заполненная орбиталь Г.-типа, основной вклад в которую дают Pu5f-AO (90 %) и O^e2p (1 %) и O^e2p (5 %). В расчетах с кислородными вакансиями на примесных 5f-уровнях также находятся 5 электронов. В результате расчетов получено, что четыре более глубоких примесных состояния содержат 87-90 % Pu5f-AO, пятая орбиталь – 80-82 % Pu5f, а в нижней вакантной молекулярной орбитали вклад Pu5f-AO равен 77-79 %. На рис. 5.19 приведены полные плотности состояний для четырех моделей замещения Zr на Pu. Кроме отличий в деталях формы линий можно отметить относительные сдвиги основных зон: расщепление между О2*p*-и Pu5fостояниями в случае Pu⁴⁺ составляет 1.2 эВ, для Pu³⁺ эта щель увеличивается до 2.2 эВ, в присутствии V_{Oe} расщепление этих зон уменьшается до 1.1 эВ, а в присутствии V_{Ос} – снова

Таблица 5.14. Заселенности перекрывания орбиталей катион Pu (Zr)-О в беспримесном цирконе и в цирконе с Pb по данным расчета релятивистским методом X_a DVM

		Заселенность перекрывания, 10-3 е											
Mo	Tabar	Орбитали	Zı	r,		Pu		Z	r	S	i,	S	i ₂
JN <u>0</u>	Дефект	кислорода	4d	5s	5f	6d	7s	4d	5s	3s	3p	3s	- 3p
			5p		7p			5p					
			144	<i>с</i> 4				208	()	014		1	
1	Беспримесный	O ^e 2p	12	54				72	64	214			5
	циркон	O ^c 2p	208	55				134	47	394	1	212	-3
			58	33				5	4/		-1	392	
					37	130	50	250		202			
	D 4+ Z 4+	O ^e 2p			-22			72	66	203		-3	0
	Pu⁺'→Zr⁺'	O ^c 2p			100	221	47	114	10	380	2	203	-8
					16			-10	40		-2	5/5	
					23	100	10	283	64	207		2	
	D - 3+ 7 - 4+	O ^e 2p			-19	128	46	64		207		-2	5
3	$Pu^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$	$O^{c} 2p$			43	175	54	138	64	390	1	207	-3
					16	1/3	34	-18			-1	393	
					49	145	C 1	211	50	221		1	
	$(\mathbf{D}_{-3}^{+}, \mathbf{Z}_{-4}^{+})/\mathbf{V}_{-4}$	O ^e 2p			-18	145	51	65	38	441		-1	5
4	$(Pu^{-1} \rightarrow Zr^{-1})/V_{Oe}$	O ^c 2p			62	107	52	160	40	2	2	214	-5
					22	197	33	-15	49		-2	380	
					38	1.5.4		206	60	221		1	
_		O ^e 2p			-24	154	55	66	60	399		-l	(
>	$(Pu^{-1} \rightarrow Zr^{-1})/V_{Oc}$	O ^c 2p			54	101	51	165	(1	1	1	215	-0
					15	191	34	-10	01		-1	383	

Table 5.14. Ove	rlap occupation	of cation Pu (Z	Zr)-O orbitals	according to rela	ativistic X ₂ DVM method
			,		0

гивистским методом X_{α} DVM Table 5.15. Atom's effective charges in ideal zircon and zircon with Pu according to relativistic X_{α} DVM method	Таблица 5.15. Эффективные заряды атомов в беспримесном цирконе и цирконе с Ри по данным расчета реля-
Table 5.15. Atom's effective charges in ideal zircon and zircon with Pu according to relativistic X_{α} DVM method	тивистским методом X _а DVM
	Table 5.15. Atom's effective charges in ideal zircon and zircon with Pu according to relativistic X_{α} DVM method

NG.	T a h arm	Эффективный заряд (е)							
JN⊙	Дефект	Zr ₁₁	Pu	Oe	Oc	Zr	Si ₁	Si ₂	
1	Беспримесный циркон	2.70	-	-1.26	-1.25	2.74	2.30	2.30	
2	$Pu^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$	-	2.67	-1.27	-1.30	2.75	2.32	2.31	
3	$Pu^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$	-	2.37	-1.29	-1.34	2.76	2.33	2.32	
4	$(Pu^{3+} \rightarrow Zr^{4+})/V_{Oe}$	-	2.51	$-1.30 \\ -1.22$	$-1.34 \\ -1.35 \\ -1.35$	2.74 2.79 2.71*	2.35 1.91*	2.30 2.34 2.33	
5	$(Pu^{3+}\rightarrow Zr^{4+})/V_{Oc}$	-	2.42	$-1.35 \\ -1.30 \\ -1.31$	$-1.31 \\ -1.35$	2.74 2.76* 2.74	2.30 2.32	2.29 1.99* 2.30	

Примечание. * – заряды атомов, ближайших к вакансиям.

достигает 2.1 эВ. Во всех случаях эта величина заметно меньше, чем для примеси U (3/7 эВ). Зарядовое состояние примеси Ри проявляется, главным образом, в увеличении разности энергий Pu5f^{5/2} и Pu6p^{3/2}-состояний. Отметим также, что присутствие примеси Ри влияет на положение орбиталей Zr, что можно заметить по трансформации Zr4p^{3/2}, 4p^{1/2}—Pu6p^{1/2}-пиков с энергиями ниже –25 эВ. С учетом значительнго ковалентного смешивания Pu6d-O2pи Pu5f-O2p-орбиталей можно заключить, что химическая связь Pu, как и примесного U с атомами O в решетке циркона имеет существеннно ковалентную природу.

Вклад в химическое связывание орбиталей 6d и 5f Pu с О^е оказывается заметно меньше, а с О^с больше, чем для U (табл. 5.12). Участие в химическом связывании виртуальных (свободных) Ри7р-орбиталей, как и для U7p-AO, оказывается очень чувствительным к межатомным расстояниям; увеличение последних при переходе от О^с к О^е приводит к изменению характера Ри7р-О2р-взаимодействий со связывающего на антисвязывающий. Аналогичный результат получен и для виртуальных Zr,5p-состояний. Сравнение заселенностей перекрывания показывает, что примесь Pu³⁺ связана с окружающими атомами О заметно слабее, чем Pu⁴⁺. Сравнение замещений Pu³⁺→Zr⁴⁺ без вакансий атомов О и в их присутствии показывает, что последнее приводит к увеличению заселенностей перекрывания Ри с окружением; структура химического связывания в присутствии вакансий является промежуточной между случаями Ри⁴⁺ и Ри³⁺. Расчеты показывают, что рассмотренные вакансии могут стабилизировать Ри³⁺ в цирконе.

Данные табл. 5.15 свидетельствуют о том, что зарядовое состояние Ри во всех случаях гораздо ближе к замещаемому иону Zr, чем для примеси U. Несмотря на то, что в модели $Pu^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$ на примесных 5f-состояниях на один электрон больше, чем в случае $Pu^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$, заряд на ионе Ри уменьшается только на 0.3 е. Одновременно увеличиваются заряды на Ое и Ос; это увеличение происходит частично за счет смещения электронной плотности с ближайших к этим кислородам атомов Zr и Si. Появление вакансий усиливает смещение электронной плотности с Ри на оставшиеся атомы О^е и О^с; для Si и (в меньшей степени) Zr в случае вакансии О^е имеет место обратная тенденция. Заметные отличия эффективных зарядов всех атомов от их формальных степеней окисления указывает на существенно ковалентный характер взаимодействия Zr-O, Si-О и Ри-О в данном соединении.

Таким образом, расчеты показали, что замещение $Pu \rightarrow Zr$ в цирконе является достаточно вероятным, поскольку взаимодействие примеси с кислородным окружением имеет ряд близких черт к взаимодействию атомов Zr и O. Изовалентное замещение $Pu^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$ – более стабильно, чем $Pu^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$; вакансии атомов O могут стабилизировать структуру при замещении $Pu^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$. Эффективные заряды атомов Pu и их связь с окружением в присутствии вакансий атомов O являются промежуточными по отношению к замещениям $Pu^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$ и $Pu^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$.

5.3.5.3. Электронная структура собственных вакансионных дефектов в цирконе. В настоящем разделе нами выполнены расчеты электронной структуры фрагментов циркона, содержащих изолированную вакансию атомов О и их дивакансию – $V_{_{\rm O}}$ и $V_{_{\rm O1O2}}$ (рис. 5.9, а, в), причем вакансии атомов О1и О2 расположены на общем ребре SiO₄-тетраэдра и ZrO₈-додекаэдра. Как было показано выше, в указанных фрагментах вокруг вакансии атомов О (дивакансии) происходит существенная релаксация структуры ближайшего окружения, в частности, для дивакансии формируется две дополнительные, недостающие связи Si-O в дефектном кремнекислородном тетраэдре, а соседние SiO₄-тетраэдры соединяются между собой посредством «мостиковых» связей Si-O-Si.

Анализ результатов расчета электронной плотности релаксированных дефектных фрагментов структуры, содержащих вакансию (дивакансию) атомов О, свидетельствует о значительных изменениях валентной полосы кристалла: происходит ее уширение и изменение внутренней структуры: ширина полос Е₁ (О2s-подзона), Е, (О2р-подзона) и Е, (общая ширина полосы кислородных состояний) увеличивается от значений 1.8, 6.0 и 18.1 эВ, соответственно, характерных для бездефектного циркона, и приближается к значениям, характерным для кварца (E_{1,2}=3.0, 9.0 и 19.8 эВ). Данный эффект проявляется и в спектрах парциальной плотности состояний атомов Si (рис. 5.20). Представляется, что наблюдаемые особенности являются следствием изменения характеристик химической связи Si-O в области вакансий (дивакансий) атомов О.



Рис. 5.20. Спектр плотности электронных состояний Si3p в валентной полосе циркона по данным квантовохимических расчетов: а – для атомов Si в регулярном тетраэдре SiO₄; б, в – для атомов Si в дефектных группировках SiO₃ и SiO₂ с вакансией или дивакансией атомов О. Энергетическая шкала – относительная; ноль соответствует рассчитанному значению энергии Ферми; энергии связи электронов в валентной полосе отрицательны

Fig. 5.20. Partial density of 3p-states for Si atoms in $SiO_4(a)$, $SiO_3(6)$ and $SiO_2(B)$ groups

Таблица 5.16. Эффективные заряды атомов Si и O бездефектного циркона, кварца и циркона в области вакансий и дивакансий атомов O

N⁰		Эффективный заряд, е						
	Минерал лефект			0				
		Si	-si-o Zr	−si−o⊂ ^{Si} zr	Si-O-Si			
1	Бездефектный циркон	2.51	-1.28	-	-			
2	Циркон с вакансиями атомов О	2.36	-1.22	-	-			
3	Циркон с дивакансиями атомов О	2.04	-1.24	-1.22	-			
4	Бездефектный кварц	2.57	-	-	-1.24			

Table 5.16. Effective charges of Si and O atoms of ideal zircon, quartz, and zircon with vacancy and divacancy of O atoms

Для анализа этих изменений нами были определены эффективные заряды атомов Si и O в дефектных областях кристалла (табл. 5.16). Видно, что заряд атома Si уменьшается при переходе от структуры идеального циркона к дефектной труктуре с моно- и дивакансией атомов O, т.е. фиксируется увеличение степени ковалентости связи Si-O, при этом одновременно снижается заряд атомов O, приближаясь к таковому в кварце.

Увеличение степени ковалентности Si-Oсвязи наглядно иллюстрируется картой разностной зарядовой плотности в области вакансии атомов О, построенная в плоскости атомов Si и двух О дефектной группировки SiO₃ (эта плоскость близка к плоскости трех оставшихся атомов О). Видно, что идет увеличение избыточного отрицательного заряда, отвечающего ковалентному связыванию, в межатомном пространстве Si-O по сравнению с идеальным кристаллическим цирконом (см. рис. 5.16).

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Образование кислородных вакансий и дивакансий в структуре циркона приводит к существенному изменению состояния химической связи в дефектной области: фиксируется увеличение степени ее ковалентности и изменение спектров электронных состояний атомов Si и O. Отмеченные эффекты, полученные на основе расчетных данных, были эксперимен-



Рис. 5.21. Контурная карта разностной электронной плотности в плоскости атомов Si и двух O дефектной группировки SiO₃, содержащей вакансию атома O

Fig. 5.21. Difference electron density map in Si-O-Oplane of SiO₃ defect

тально обнаружены нами в радиационно-поврежденных цирконах методами РЭС и РФЭС (см. глава 4); они выражаются в изменении ширины и формы рентгено-эмиссионой линии SiK_{β}, а также в изменении рентгено-фотоэлектронных спектров валентной полосы и появлении лини, связанной с дополнительным типом от кислородных атомов с несколько иным эффективным зарядом.

5.4. Моделирование атомной и электронной структуры монацита^{*}

5.4.1. Атомная структура бездефектного кристаллического монацита по данным полуэмпирического моделирования

Расчет структуры монацита CePO₄ выполнен с целью подбора межатомных потенциалов (см. табл. 5.2) и определения их адекватности для дальнейших расчетов структурных дефектов и эффектов разупорядочения в минерале. Фрагмент структуры монацита, иллюстрирующий особенности его ближнего порядка, представлен на рис. 5.22; моделирование проводилось для пространственной группы Р 2₁/п моноклинной сингонии.

Из табл. 5.14, где представлены результаты расчета структурных характеристик минерала и их сопоставление с экспериментальными данными, видно удовлетворительное совпадение результатов, в частности, отклонение расчетных постоянных решетки от экспериментальных данных (Beall et al., 1981; Ni et al., 1995) составляет не более 3 %, а для объема элементарной ячейки эта величина практически нулевая. Таким образом, модель межатомных взаимодействий, использованная для расчетов, представляется достаточно корректной; она может быть использована как при анализе структурных дефектов, так и химического разупорядочения монацита.

^{*)} Настоящий раздел работы выполнен совместно с Виноградовой Н.С., Поротниковым А.В., Рыжковым М.В.



Рис. 5.22. Фрагмент структуры монацита. Для наглядности группы PO_4 показаны в виде полиэдров, группы $CeO_9 - в$ виде атомов со связями. O1-O4 - структурно неэквивалентные атомы кислорода в монаците

Fig. 5.22. Monazite structure fragment

5.4.2. Атомная структура примесных дефектов Th, U, Ca и Si в монаците CePO₄

Природные монациты характеризуются высокой изоморфной емкостью; представляет интерес анализ релаксации его структры при вхождении различных примесей. Нами выполнено моделирование изоморфизма гетеровалентных примесей U и Th для монацита состава CePO, которое, как правило, сопровождается компенсацией избыточного заряда за счет вхождения примесных атомов Са и Si. Рассмотрен случай как изолированных одиночных дефектов, образованных катионами U^{4+} , Th^{4+} , Ca^{2+} и Si^{4+} в структурных позициях Се³⁺ и Р⁵⁺, соответственно, так и случай парных дефектов U⁴⁺ (Th⁴⁺)/Ca²⁺ и U⁴⁺(Th⁴⁺)/Si⁴⁺ с расположением примесей в полиэдрах, соединенных между собой общими ребрами. Таким образом, проанализированы известные для природного монацита схемы изоморфизма чералитового и хаттонитового типа с нелокальной и локальной компенсацией заряда. Рас-

Таблица 5.17. Расчетные и экспериментальные структурные характеристики монацита Table 5.17. Calculated and experimental structure characteristics of monazite

No	Vanan	Значение					
JN⊡	характеристика	Расчет	Эксперимент*	$\delta^{**}, \%$			
1	<i>a</i> , Å	6.747	6.7880	-0.6			
2	<i>b</i> , Å	6.906	7.0164	-1.6			
3	<i>c</i> , Å	6.658	6.4650	3.0			
4	β, °	105.1	103.43	1.7			
5	Объем V, Å ³	299.5	299.49	0.0			
6	Плотность г/см ³	5.21	5.21	0.0			
		1.522 (01)	1.530	-0.5			
7	P-O _i , Å	1.577 (O2)	1.546	-2.0			
		1.531 (O3)	1.539	-0.5			
		1.514 (O4)	1.535	-1.4			
		2.418 (O1)	2.452	-1.4			
		2.559 (O1')	2.534	1.0			
		2.544 (O2)	2.563	-0.7			
		2.570 (O2')	2.646	-2.9			
8	Ce-O _i , Å	2.786 (O2")	2.783	0.1			
		2.422 (O3)	2.467	-1.8			
		2.698 (O3')	2.684	0.5			
		2.442 (O4)	2.446	-0.2			
		2.591 (O4')	2.524	2.7			

Примечание. * – данные работы (Beall et al., 1981; Ni et al., 1995); ** $\delta = \frac{(M_{pacu} - M_{skc})}{M_{skc}} \cdot 100\%$ – отклонение расчетных параметров от экспериментальных значений.

считанные параметры структурной релаксации приведены в табл. 5.18-5.19. Локальные искажения (изменения объема и формы) Се-полиэдров и РО₄-тетраэдров можно охарактеризовать как абсолютными ($\Delta R_{Me} = R(Me - O_i) - R(Ce - O_i)$, $\Delta R_{Si} = R(Si - O_i) - R(P - O_i)$), так и усредненными среднеквадратичными значениями

$$(S_{Me-O} = \sqrt{\frac{\sum_{i} (\Delta R_{Me}^{i})^{2}}{9}}, S_{Si-O} = \sqrt{\frac{\sum_{i} (\Delta R_{Si}^{i})^{2}}{4}})$$

расстояний Me-O_i от регулярных значений Ce-O_i и P-O_i (здесь Me – примесный катион). Изменения размеров элементарной ячейки при введении примесей характеризовались параметрами \tilde{a}, \tilde{b} и \tilde{c} , которые были определены как межатомные расстояния, совпадающие в идеальной решетке с векторами элементарных трансляций. Релаксация структуры вокруг примесных дефектов приводит к нерегулярности длин связей P-O

в тетраэдрах, окружающих примесный ион; этот эффект характеризовали среднеквадратичным отклонением от их регулярных межатомных расстояний Р-О в окружении дефекта. С учетом неэквивалентности в тетраэдрах идеальной решетки длин связей Р-О_j (j=1-4), среднеквадратичные отклонения определяли для каждой из четырех

связей в отдельности: $S_{(P-O_j)} = \sqrt{\frac{\sum_i (r_i - r_0)^2}{n}}$ (здесь r_0 и x_i – регулярное межатомное расстояние P-O_j (j=1-4) и расстояния P-O_j в ближайших к дефекту PO₄-тетраэдрах, соответственно, n – количество таких расстояний в ближайшем окружении дефекта). Для одиночных дефектов в Се-подрешетке количество ближайших к дефекту тетраэдров равно 7, а радиус сферы окружения – 6.3 Å; для замещений в P-подрешетке – 23, а радиус сферы окружения – 8.1 Å;

Таблица 5.18. Расчетные параметры релаксации структуры монацита с изолированными примесными дефектами

Mo	Параметр структуры	Тип дефекта						
J4⊡	параметр структуры	U ⁴⁺	Th ⁴⁺	Ca ²⁺	Si ⁴⁺			
		0.149 (O1)	0.002	-0.037				
		-0.074 (O1')	-0.089	-0.121				
		0.029 (O2)	-0.111	0.025				
		0.084 (O2')	0.010	-0.156				
1	ΔR^{i}_{Me} , Å	0.111 (O2")	-0.151	-0.192	-			
		0.274 (O3)	0.052	0.011				
		-0.035 (O3')	-0.108	-0.148				
		0.006 (O4)	-0.043	-0.075				
		0.095 (O4')	0.053	0.036				
2	S _{Me-O} , Å	0.1291	0.0882	0.1155	-			
	ΔR^{i}_{Si} , Å				0.095 (O1)			
3		_	_	_	0.089 (O2)			
5		_	_	-	0.096 (O3)			
					0.100 (O4)			
4	$ ilde{a}$, Å*	6.732 (-)	6.773 (+)	6.776 (+)	6.812 (+)			
5	$ ilde{b}$, Å *	6.871 (-)	6.915 (+)	6.918 (+)	6.469 (-)			
6	$ ilde{c}$, Å*	6.675 (+)	6.712 (+)	6.694 (+)	6.623 (-)			
		0.021 (O1)	0.020	0.016	0.013			
7	S Å	0.046 (O2)	0.046	0.040	0.034			
/	S _{P-Oi} , A	0.011 (O3)	0.019	0.015	0.006			
		0.026 (O4)	0.028	0.023	0.020			

Table 5.18. Calculated parameters of monazite structure relaxation with isolated impurity defects

Примечание. * – знак + (-) означает увеличение (уменьшение) параметров $\tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c}$ по сравнению с постоянными решетки *a*, *b*, *c* для регулярной структуры.

No			Тип дефекта U ⁴⁺ /Ca ²⁺ Th ⁴⁺ /Ca ²⁺ U ⁴⁺ /Si ⁴⁺ 44 / -0.006 (O1) -0.017 / -0.009 -0.042 927 / 0.017 (O1') 0.008 / 0.020 0.053 149 / 0.055 (O2) -0.099 / 0.052 -0.101 168 / 0.120 (O2') -0.039 / 0.130 -0.048 99 / 0.045 (O2'') 0.049 / 0.043 0.187 136 / 0.072 (O3) -0.092 / 0.076 -0.047 70 / 0.208 (O3') -0.114 / 0.210 -0.299 91 / 0.088 (O4) -0.057 / 0.082 0.053 0.109 / 0.098 0.070 / 0.100 0.136 - - 0.121(O3) 0.127(O4) - - - - 0.101 6.776 (+) 6.779 (+) 6.924 (+) 6.873 (-) 6.916 (+) 6.658 (+) 6.689 (+) 6.696 (+) 6.766 (+)	
110	Параметр структуры	U ⁴⁺ /Ca ²⁺	Th4+/Ca2+	U ⁴⁺ / Si ⁴⁺
		-0.044 / -0.006 (O1)	-0.017 / -0.009	-0.042
		-0.027 / 0.017 (O1')	0.008 / 0.020	0.053
		-0.149 / 0.055 (O2)	-0.099 / 0.052	-0.101
		-0.068 / 0.120 (O2')	-0.039 / 0.130	-0.048
1	ΔR^{i}_{Me} , Å	-0.099 / 0.045 (O2")	0.049 / 0.043	0.187
		-0.136 / 0.072 (O3)	-0.092 / 0.076	-0.047
	№ Параметр структуры Тип дефекта U ⁴⁺ /Ca ²⁺ Th ⁴⁺ /Ca ²⁺ -0.044 / -0.006 (O1) -0.017 / -0.009 -0.027 / 0.017 (O1') 0.008 / 0.020 -0.149 / 0.055 (O2) -0.099 / 0.052 -0.068 / 0.120 (O2') -0.039 / 0.130 -0.099 / 0.045 (O2'') 0.049 / 0.043 -0.136 / 0.072 (O3) -0.092 / 0.076 -0.170 / 0.208 (O3') -0.114 / 0.210 -0.091 / 0.088 (O4) -0.057 / 0.082 0.007 / 0.016 (O4') 0.013 / 0.029 2 S _{Me-0'} Å 0.109 / 0.098 0.070 / 0.100 3 $\Delta R^i_{Si'}$ Å - - 4 S _{Si-0'} Å 6.776 (+) 6.779 (+) 6 \tilde{b} , Å* 6.873 (-) 6.916 (+) 7 \tilde{c} , Å 6.689 (+) 6.696 (+) 8 S _{p-0''} Å 0.015 (O1) 0.015 8 S _{p-0''} Å 0.015 (O1) 0.015	-0.170 / 0.208 (O3')	-0.114 / 0.210	-0.299
		0.053		
		труктуры U ⁴⁺ /Ca ²⁺ -0.044 / -0.006 (O1) -0.027 / 0.017 (O1') -0.149 / 0.055 (O2) -0.068 / 0.120 (O2') -0.099 / 0.045 (O2'') -0.136 / 0.072 (O3) -0.170 / 0.208 (O3') -0.091 / 0.088 (O4) 0.007 / 0.016 (O4') , Å 0.109 / 0.098 , Å - Å** 6.776 (+) Å 6.689 (+) 0.015 (O1) 0.043 (O2) 0.011 (O3)	0.013 / 0.029	-0.042
2	S _{Me-O} , Å	0.109 / 0.098	0.070 / 0.100	0.136
				0.079(O1)
				0.066(O2)
3	$\Delta \mathbf{K}_{Si}^{i}, \mathbf{A}$	-	-	0.121(O3)
			$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	0.127(O4)
4	S _{si-O} , Å	-	-	0.101
5	$ ilde{a}$, Å**	6.776 (+)	6.779 (+)	6.924 (+)
6	$ ilde{b}, \mathrm{\AA}^*$	6.873 (-)	6.916 (+)	6.658 (+)
7	$ ilde{c}$, Å	6.689 (+)	6.696 (+)	6.766 (+)
		0.015 (O1)	0.015	0.016
0	S Å	0.043 (O2)	0.043	0.044
0	$\mathfrak{D}_{\text{P-Oi}}, A$	0.011 (O3)	0.011	0.013
		0.028 (O4)	0.028	0.025

Таблица 5.19. Расчетные параметры релаксации структуры монацита с парными примесными дефектами Table 5.19. Calculated parameters of structure relaxation for monazite with double impurity defects

Примечание. * – знак + (-) означает увеличение (уменьшение) параметров $\tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c}$ по сравнению с постоянными решетки *a*, *b*, *c* для регулярной структуры.

для парных дефектов при чералитовом изоморфизме – 10, а радиус сферы окружения – 7.3 Å; для парных дефектов при хаттонитовом – 27, а радиус сферы окружения – 8.8 Å.

Для всех одиночных замещений в Се-подрешетке монацита получены значительные искажения размеров и формы полиэдров; при этом длины связей для разных типов атомов О изменяются (относительно Ce-O_i) различным образом – одни увеличиваются, а другие напротив уменьшаются; для атомов О2 возникают расстояния Me-O2, превышающие величину 2.8 Å. Наибольшие искажения формы наблюдаются при одиночном замещении U⁴⁺ — Ce³⁺. Для парных дефектов U⁴⁺(Th⁴⁺)/Ca²⁺ степень искажения полиэдров несколько снижена; для дефекта U⁴⁺(Th⁴⁺)/ Si⁴⁺ – напротив, увеличена. Отметим, что замещения Si⁴⁺ — P⁵⁺ при-

водят к существенному увеличению размеров дефектного тетраэдра. Из табл. 5.15-5.16 видно, что вхождение примесей Th⁴⁺ и Ca²⁺ приводит к увеличению постоянных решетки; во всех остальных случаях - изменение параметров решетки вдоль различных направлений может иметь разный знак. Все рассмотренные примесные дефекты приводят к значительному разупорядочению в окружающей области фосфорнокислородной подрешетки; причем степень разупорядочения превышает таковую для кремнекислородной подрешетки при вхождении U^{4+} и Th⁴⁺ в циркон (в частности, для U^{4+} в цирконе $S_{Si-O} = 0.007$ Å, а в монаците – 0.117 Å). В наибольшей степени на резупорядочение влияют примеси U⁴⁺ и Th⁴⁺, в наименьшей степени – Si⁴⁺. При этом наибольшей релаксации подвержены связи Р-О2. По-видимому, особенности поведения связей катионов Ме и Р со структурым типом атома О2 обусловлены отличием его координации (3Се, Р) по сравнению со структурными типами О1, О3, О4, имеющими координацию (2Се, Р).

На основе сопоставления результатов расчета изолированных одиночных дефектов и парных дефектов получено, что энергии связи компонентов сложного дефекта составляют 0.5 эВ для U^{4+}/Ca^{2+} , 0.6 эВ для Th^{4+}/Ca^{2+} и 0.8 эВ для U^{4+}/Si^{4+} , что близко по величине к энергии связи двойных ксенотимоподобных замещений в цирконе (0.9 эВ для La^{3+}/P^{5+} , 0.6 для Y^{3+}/P^{5+} , 0.7 для Yb^{3+}/P^{5+} , 0.8 для Pu^{3+}/P^{5+}).

Кратко суммируя полученные результаты,

отметим следующее. Степень искажения Сеполиэдров зависит от типа примесного катиона; максимальные искажения получены для U⁴⁺; при образовании двойных дефектов степень искажения полиэдров уменьшается. Во всех рассмотренных случаях получено небольшое увеличение постоянных решетки за счет примесей. Разупорядочение подрешетки тетраэдров в областях, окружающих дефекты, значительно; его степень заметно превышает таковую в цирконе. Наибольшей релаксации подвержены связи Р-О2. Высокие значения энергии связи дефектов замещения позволяют сделать вывод и преобладании локальной зарядовой компенсации дефектов в монаците.

5.4.3. Атомная структура собственных вакансионных дефектов

В настоящем разделе для монацита состава СеРО₄ выполнено моделирование вакансий катионов Се и Р, а также анионов О в четырех структурно-неэквивалентных позициях (см. рис. 5.22); фрагмент структуры с вакансией атома О4 приведен на рис. 5.23.

Структурная релаксация кислородной вакансии в монаците приводит к смещению центрального атома Р в тетраэдре по направлению к плоскости трех оставшихся О с образованием пирамиды РО,; аналогичная релаксация происходит и рядом с кислородной вакансией в цирконе. Структура дефекта РО, зависит от типа удаленного атома О (табл. 5.20): минимальный сдвиг атома Р из регулярной позиции наблюдается при удалении атома О2, по-видимому, из-за особенностей его координации (3Се, Р); максимальный сдвиг фиксируется при удалении атома О1 (или О4), при этом пирамида РО, становится практически плоской. Расчеты показывают, что вакансии всех структурных типов кислородных атомов приводят к увеличению постоянных решетки, причем это увеличение значительнее такового при введении в структуру монацита примесных элементов U, Th, Ca и Si. Степень искажения фосфорнокислородной подрешетки за счет введения вакансий различных типов атомов О практически одинакова; во всех случаях основной вклад в разупорядочение вносят связи P-O1 и P-O2. Степень разброса длин связей Р-О для всех типов вакансий превышает разброс длин связей Si-O в минерале цирконе при образовании в нем вакансий атомов О.



Рис. 5.23. Фрагмент кристалла CePO₄ с вакансией атома O4

Fig. 5.23. Monazite structure fragment with O4 vacancy

Как видно из табл. 5.20, вакансии атомов Р и Се не приводят к росту постоянных решетки, однако при этом заметно искажаются PO₄-тетраэдры в ближайшем окружении вакансий, причем в наибольшей степени релаксируют связи P-O2, как это имело место и при введении в структуру примесных элементов.

Как видно из табл. 5.20, вакансии атомов Р и Се не приводят к росту постоянных решетки, однако при этом заметно искажаются PO₄-тетра-

No	Дефект		P-O _i , Å			h. Å	ãδ	ñå	ã Å	S _{P-Oj} , Å				
J1 <u>≃</u>			01	O2	03	04	п, л	u,A	<i>D</i> , A	ι, Α	01	02	03	04
1	Идеальная структура	Ι	1.524	1.544	1.534	1.531	-	6.790	7.020	6.467	-	-	-	-
2		01	-	1.492	1.465	1.409	0.015	6.969	7.084	7.012	0.045	0.030	0.025	0.021
4	Вакансия	02	1.467	-	1.492	1.456	0.219	6.984	7.043	7.002	0.045	0.027	0.024	0.024
5	атома О	03	1.457	1.484	-	1.446	0.147	7.014	7.060	7.021	0.046	0.038	0.021	0.026
6		O4	1.409	1.492	1.466	-	0.016	6.962	7.090	7.013	0.045	0.026	0.025	0.023
7	Вакансия	Ce	-	-	-	-	-	6.897	7.021	6.779	0.023	0.068	0.040	0.035
8	атома	Р	-	-	-	-	-	6.609	6.684	6.283	0.033	0.048	0.032	0.032

Таблица 5.20. Рассчитанные параметры релаксации структуры монацита $CePO_4$ с вакансионными дефектами Table 5.20. Calculated parameters of structure relaxation for Ce-monazite with vacancy defects

эдры в ближайшем окружении вакансий, причем в наибольшей степени релаксируют связи P-O2, как это имело место и при введении в структуру примесных элементов.

Энергии ΔЕ изолированных вакансий и междоузельных атомов, вычисленные в приближении Мотта-Литлтона как разность зна-

Таблица 5.21. Значения энергии изолированных дефектов в монаците

N⁰	Дефект	$\Delta E^*, \Im B$	$\Delta E_{_{\text{нерел}}}^{**}$, эВ
1	V _{Ce} ""	46.0	68.1
2	$V_{P}^{\prime\prime\prime\prime\prime}$	165.5	266.9
3	V ₀₁ "	20.9	38.3
4	V ₀₂	20.4	-
5	V ₀₃	20.5	-
6	V_04"	20.5	-
7	Ce _i	-29.6	2.5
8	P _i	-132.9	-19.5
9	O _i ″	-10.1	23.0

Table 5.21. Energy values of isolated defects in monazite

Примечание. * – ΔE – энергии изолированных дефектов, вычисленные в приближении Мотта-Литлтона (с использованием программы GULP) как разность значений структурной энергии решетки с дефектом и без него; $\Delta E_{_{\text{нерел}}}$ – энергия, равная разности структурных энергий решетки с дефектом до релаксации и решетки без дефекта.

чений структурной энергии решетки с дефектом и без него, приведены в табл. 5.21. Энергии вакансий катионов и междоузельных катионов существенно отличаются от таковых в цирконе; напротив для вакансий атомов О значения этих энергий близки (см. табл. 5.7). Энергии вакансий разных структурных типов атомов О различаются незначимо.

Энергии образования дефектов Ce, O и P по Френкелю, определенные по значениям ΔE , приведены в табл. 5.22; значения энергии первых двух дефектов типичны для оксидов и близки к таковым для циркона; повышенное значение энергии образования дефекта P по Френкелю не противоречит представлениям о малой вероятности образования вакансии этого атома в жесткой структурной единице – фосфорнокислородном тетраэдре.

С использованием значений энергии вакансий и междоузельных атомов ΔE_{Hepen} , рассчитанных без релаксации структуры решетки, нами выполнены оценки пороговых энергий Е, смещения атомов в монаците. Координаты междоузельных дефектов были определены путем их пробных размещений в 1000 неэквивалентных позиций в элементарной ячейке с последующим статистическим анализом релаксированных структур и выбором наиболее вероятного расположения дефекта с использованием оригинальной программы А.В. Поротникова. Рассчитанные значения пороговых энергий Е, составляют 35.3, 123.7 и 30.7 эВ для атомов Се, Р и О, соответственно; они существенно отличаются от значений пороговой энергии смещеТаблица 5.22. Энергии образования дефектов по Френкелю в монаците

N⁰	Дефект по Френкелю	Энергия, эВ
1	Ce	8.2
2	Р	16.3
3	0	5.0

Table 5.22. Energies Frenkel defect formation in monazite

ния атомов в цирконе. Насколько нам известно, подобные оценки для монацита ранее не проводились.

эдре (Р или Si) по направлению к плоскости трех оставшихся атомов О. Релаксация структуры приводит к увеличению постоянных решетки монацита, а также разупорядочению фосфорно-кислородной подрешетки, более значительному, чем для кремний-кислородной подрешетки в цирконе. В РО₄тетраэдрах наиболее подвижна связь Р-О2. Энергии образований вакансий различных типов атомов О близки; значения пороговых энергий E_d для атомов Се, Р и О в монаците составляют 35.3, 123.7 и 30.7 эВ, соответственно.

5.4.4. Электронная структура монацита СеРО₄

Расчетные кластеры имели вид 70-атомных фрагментов структуры монацита ($\text{Ln}_{u}\text{Ln}_{6}P_{7}O_{56}$)⁵⁶⁻ с центральными атомами Ln=Ce, La, Nd (рис. 5.24); в кластере учтены все основные структурные особенности монацита – наличие изолированных искаженных тетраэдров PO₄; структурная неэквивалентность атомов кислорода O1-O4; несимметричная 9-координированная позиция Ce (см. рис. в главе 2); связь полиэдра LnO₉ с семью тетраэдрами PO₄ (с двумя – общими ребрами, с пятью – вершинами) и общими ребрами с шестью полиэдрами LnO₉.

Спектры парциальных плотностей электронных состояний атомов Се, Р и О в монаците состава СеРО, приведены на рис. 5.25. Как и в других оксидах, валентная полоса образована 2s, 2p-подзонами атомов О. К ним примешиваются Р 3s, 3p-орбитали, что отражает эффекты ковалентного связывания атомов Р и О и определяет основные закономерности строения валентной полосы. К валентным состояниям примешиваются также орбитали Ce 5s, 5p, 4f и (в меньшей степени) орбитали Се 6s, 6p. Потолок валентной зоны образован О2р Ce4f-орбиталями, состояния нижней части зоны проводимости – Ce5d- и P3s, 3р-орбиталями. Ширина полосы Ce5d-состояний равна 4.2 эВ. Энергетическая щель O2p-Ce5d составляет 3.8 эВ. На рис. 5.25 хорошо видна спиновая поляризация Ce4f-состояний; расщепление составляет 0.7 эВ. В целом, особенности электронного строения атомов Се в его ортофосфате оказались близкими к таковым оксидах и оксифторидах РЗЭ (Губанов и др., 1984).



Кратко суммируя полученные результаты, отме-

тим следующее. При образовании кислородных вакансий в монаците, как и в цирконе, происходит

смещение центрального атома в дефектном тетра-

Рис. 5.24. Фрагмент структуры монацита – расчетный модельный кластер (Ln_uLn₆P₇O₅₆)⁵⁶⁻

Fig. 5.24. The $(Ln_{\mu}Ln_{6}P_{7}O_{56})^{56}$ cluster of monazite structure

Характерные особенности структуры монацита проявляются в электронном строении фосфорнокислородной подрешетки. Электронная структура неэквивалентных атомов O1-O4 несколько различна. Так, атомы O1,O2 преимущественно участвуют в ковалентном смешивании с орбиталями атомов Се, тогда как O3,O4 – с орбиталями атомов Р. Ширина полосы кислородных состояний O3,O4 в монаците близка к ширине валентной полосы кварца, что отражает высокую степень ковалентности химической связи в обоих случаях. Полосы кислород-

Парциальная плотность состояний, отн. ед.



ных состояний O1,O2 дополнительно уширены ковалентным взаимодействием с 5s, 5p, 4f, 5d, 6s, 6p- состояниями церия.

Структурная неэквивалентность атомов О проявляется также в различии заселенностей перекрывания (табл. 5.23–5.24) их орбиталей с орбиталями катионов. Максимальные значения перекрывания Се 4f- О 2p, Се 5d- О 2p, Се 6p- О 2s характерны для O1 и O2; максимальные значения перекрывания Р 3s- O2p Рис. 5.25. Парциальные спектры плотности электронных состояний атомов Се, Р и О4 по данным расчета кластера ($Ce_{u}Ce_{6}P_{7}O_{56}$)⁵⁶⁻. Пунктир – s-, сплошная линия – р-состояния; Се 4f, 5d-состояния выделены жирной линией. Для атомов Се приведены плотности состояний со спином вверх (положительные значения плотности) и спином вниз (отрицательные значения плотности)

Fig. 5.25. Partial density of states for Ce, P and O4 atoms according to calculation of $(Ce_{\mu}Ce_{6}P_{7}O_{56})^{56-}$ cluster

и Р 3р- О2р – для О3 и О4. Можно предполагать, что значительные вариации характеристик связи Се-О, в первую очередь, обусловлены сильным разбросом расстояний Се-О; это предположение согласуется с данными (Губанов и др., 1984) о сильной зависимости электронной структуры РЗЭ от расстояний до лигандов. Действительно, расстояния Се-О варьируют в пределах 2.446-2.783 А; кроме того, координация атомов О2 повышена до 4

Таблица 5.23. Заселенности перекрывания орбиталей Се-О

Орбитали		Заселенность перекрывания*, е								
Орбитали	01	02	O3	O4						
Ce 4f - O 2s	0.0015	0.0021	0.0029	0.0032						
Ce 4f - O 2p	0.0183	0.0144	0.0077	0.0100						
Ce 5s - O 2s	-0.0013	-0.0011	-0.0014	-0.0013						
Ce 5s - O 2p	-0.0085	-0.0073	-0.0069	-0.0089						
Ce 5p - O 2s	-0.0116	-0.0083	-0.0100	0.0109						
Ce 5p - O 2p	-0.0223	-0.0251	-0.0201	-0.0237						
Ce 5d - O 2s	0.0109	0.0191	0.0236	0.0400						
Ce 5d - O 2p	0.0729	0.0632	0.0400	0.0479						
Ce 6s - O 2s	0.0131	0.0069	0.0077	0.0115						
Ce 6s - O 2p	0.0088	0.0146	0.0095	0.0076						
Ce 6p - O 2s	0.0152	0.0260	0.0143	0.0299						
Ce 6p - O 2p	0.0154	0.0006	-0.0051	-0.0008						

Table 5.23. Overlap occupation of Ce-O orbitals

Примечание. * – заселенности перекрывания Се-О приведены для центрального атома кластера; количество связей Се-О1, Се-О3 и Се-О4 равно 2, Се-О2 равно 3.



Рис. 5.26. Карты распределения общей (a, б) и разностной (в) электронной плотности в монаците в плоскости экваториального пентагона CeO_5 внутри полиэдра CeO_9 (a) и в плоскости PO_2 внутри тетраэдра PO_4 (б, в). Сплошные изолинии соответствуют избыточному отрицательному заряду; пунктир – недостаточному (в)

Fig. 5.26. Total (a, 6) and difference (B) electron density maps in monazite

по сравнению с 3 для всех остальных структурных типов кислорода.

Контурные карты распределения общей и разностной электронной плотности в монаците состава СеРО, приведены на рис. 5.16; показаны распределения в плоскости экваториального пентагона СеО, внутри полиэдра СеО, (рис. 5.16, а) и в плоскости РО₂ внутри тетраэдра РО₄ (рис. 5.16, б, в). Наглядно проявляется смешанный ионно-ковалентный тип связи в полиэдрах PO₄ и CeO₉, а также неэквивалентность распределения электронной плотности в области связи Се-О с различными структурными типами атомов О. Карта разностной электронной плотности (рис. 5.16, в). иллюстрирует пространственное распределение ковалентного связывающего заряда внутри тетраэдра РО, центр тяжести связывающего заряда смещен в сторону кислородного атома.

Таблица 5.24. Заселенности перекрывания орбиталей Р-О

	Table 5.24.	Overlap	occupation	of P-O	orbitals
--	-------------	---------	------------	--------	----------

Onfutto au	Заселенность перекрывания, е								
Оронтали	O1	O2	O3	O4					
P 3s- O2s	-0.0272	-0.0436	-0.0442	-0.0567					
P 3s- O2p	0.0506	0.1060	0.1374	0.1462					
P 3p- O2s	-0.0219	-0.0390	-0.0207	-0.0306					
Р 3р- О2р	0.1030	0.2028	0.2659	0.2935					

Примечание. * – заселенности перекрывания Р-О приведены для периферийных атомов кластера.

Таким образом, в настоящем разделе для монацита состава CePO₄ проанализированы особенности химической связи.

5.5. Моделирование радиационного повреждения циркона и монацита методом Монте-Карло*

Радиационное повреждение (метамиктизация) структуры U-Th-содержащих минералов при распаде радиоактивных элементов происходит как из-за вылетающих α-частиц, так и вследствие пробега дочерних ядер отдачи (Weber et al., 1994, 2000; Ewing et al., 2003). Из теории взаимодействия излучения с твердым телом (см., например, Келли, 1971; Лейман, 1979) известно, что на основе данных об энергии и массе налетающих частиц, а также о реакции атомов мишени на это облучение может быть рассчитана концентрация радиационных дефектов и геометрия поврежденной областей. В U-Th-содержащих минералах-геохронометрах цирконе и монаците повреждения структуры возникают за счет автооблучения при радиоактивном распаде

^{*)} Настоящий раздел работы выполнен совместно с Виноградовой Н.С.

Таблица 5.25 Энергии α -частиц и дочерних ядер отдачи в цепях радиоактивного распада изотопов ²³⁸U, ²³⁵U и ²³²Th (Firestone, Shirley, 1996)

Table 5.25.	α -particles	and r	recoil	nucleus	energies	in the	e radioactive	decay	series	of 238U	J, ²³⁵ 1	U and	²³² Th	isotopes
(Firestone,	Shirley, 199	96)												

No	Реакция	Энергия α-частицы*, МэВ,	Энергия ялра отлачи коВ							
	1 Cakilina	вероятность испускания	опертия ядра отда ш, кор							
		Цепь распада ²³⁸ U→ ²⁰⁶ Pb								
1	238I I234Th	4.198 (79%)	71.8							
	$0 \rightarrow 111$	4.151 (21%)	71.0							
2	234I I230Th	4.775 (71%)	83.0							
	$0 \rightarrow 111$	4.722 (28%)	82.2							
3	230 Th \rightarrow 236 Ra	4.688 (76%)	83.0							
		4.621 (23%)	81.8							
4	$^{226}Ra \rightarrow ^{222}Rn$	4.784 (99%)	86.2							
5	222 Rn \rightarrow^{218} Po	5.490 (100%)	100.7							
6	$^{218}Po \rightarrow ^{214}Pb$	6.002 (100%)	112.2							
7	$^{214}Po \rightarrow^{210}Pb$	7.687 (100%)	146.5							
8	$^{210}Po \rightarrow ^{206}Pb$	5.304 (100%)	103.0							
	Цепь распада ²³⁵ U→ ²⁰⁷ Pb									
	2257 7 221-1	4.398 (55%)	76.2							
1	$235 \text{U} \rightarrow 2317 \text{Th}$	4.366 (17%)	75.5							
		5.014 (25%)	88.4							
	231 Pa 227 A 2	4.951 (23%)	87.3							
2	ZorPa→ZorAc	5.028 (20%)	88.7							
		5.059 (11%)	89.2							
		6.038 (24%)	108.4							
3	²²⁷ Th→ ²²³ Ra	5.978 (24%)	107.3							
		5.757 (20%)	103.3							
4	230 Ra \rightarrow^{236} Rn	5.716 (53%)	104.5							
		5.607 (26%)	102.5							
5	219 Rn \rightarrow^{215} Po	6.819 (79%)	126.9							
		6.553 (13%)	122.0							
6	$^{215}Po \rightarrow^{211}Pb$	7.386 (100%)	140.1							
7	$^{211}\text{Bi}{\rightarrow}^{207}\text{Tl}$	6.623 (84%)	128.0							
		6.278 (16%)	121.4							
	r	Цепь распада ²³² Th→ ²⁰⁸ Pb								
1	232 Th \rightarrow^{228} Ra	4.013 (78%)	70.4							
		3.954 (22%)	69.6							
2	228 Th \rightarrow^{224} Ra	5.423 (71%)	96.9							
-		5.340 (28%)	95.4							
3	$^{224}Ra \rightarrow ^{220}Rn$	5.685 (95%)	103.4							
4	220 Rn \rightarrow^{216} Po	6.288 (100%)	116.5							
5	$^{216}Po \rightarrow ^{212}Pb$	6.778 (100%)	127.9							
	$^{212}\text{Bi}{\rightarrow}^{208}\text{Tl}$	6.051 (70%)	116.4							
6	(36%)	6.090 (27%)	117.2							
0	$^{212}Po \rightarrow ^{208}Pb$	8 784 (1000/)	160.0							
	(64%)	0./04 (100%)	109.0							

Примечание. * – приведены данные только для α-частиц, вероятность испускания которых более 10 %.

трех материнских изотопов – ²³⁸U, ²³⁵U и ²³²Th. В табл. 5.25 представлены энергии ядер отдачи дочерних продуктов и α -частиц в цепочках распада этих изотопов; на их основе нами рассчитаны авторадиационные повреждения в цирконе и монаците. В цирконе, основная радиоактивная примесь в котором ²³⁸U, средняя энергия возникающих в процессах распада α -частиц составляет порядка 5.5 МэВ, а ядер отдачи – порядка 100 кэВ. В монаците, в котором ²³²Th, как правило, является основным радиоактивным изотопом, средняя энергия α -частиц – порядка 6.3 МэВ, а ядер отдачи – 115 кэВ.

Для оценок радиационной деструкции материалов необходима информация о значении пороговой энергии Е, определяемой как минимальная кинетическая энергия, необходимая для выбивания атома материала из положения равновесия в кристаллической решетке и его смещения на расстояние, превышающее межатомное, т.е. для образования пары вакансиямеждоузельный атом – дефекта Френкеля. Для большинства минералов значения этой фундаментальной характеристики их радиационной стойкости неизвестны. Сложность оценки величины Е₄ состоит в неравновесном характере процесса выбивания атомов из решетки и в необходимости учета затрат энергии на целый ряд физических процессов, происходящих в «момент» выбивания атома. Оценки типичных значений Е₄ дают величины в десятки эВ; при этом лишь часть этой энергии порядка 5 эВ сохраняется в виде запасенной потенциальной

энергии дефекта (Лейман, 1979). Дополнительная трудность определения Е_d связана с возможностью спонтанной рекомбинации вакансии и междоузельного атома за счет их притяжения в поле внутренних напряжений даже при невысоких температурах решетки. В случае высоких энергий, передаваемых атомам решетки, первичные выбитые частицы смещают из регулярных узлов серию последуюших атомов с образованем каскада атомных смещений и локальным перегревом материала. Релаксация структуры в каскаде определяет количество и пространственное распределение структурных повреждений. Отметим, что как пробеги выбитых атомов, так и последующая релаксация зависят от структурных особенностей материала, однако в большинстве расчетов радиационных повреждений этими эффектами, как правило, пренебрегают.

В настоящей разделе в качестве пороговой энергии E_d использованы значения, полученные в нами результате структурного моделирования в рамках трех основных предположений: во-первых, о мгновенном продвижении выбитого атома от исходного до междоузельного положения (о малости времени движения атома относительнно времени структурной релаксации решетки); во-вторых, об отсутствии взаимодействия вакансии и междоузельного атома (о большой величине расстояния между ними); в-третьих, о независимости пороговой энергии E_d от структуры решетки и направления движения выбитого атома.

5.5.1. Радиационное повреждение циркона

Расчетам естественного радиационного повреждения циркона в ходе распада примесей ²³⁸U, ²³⁵U и ²³²Th посвящено большое число публикаций (см., например, обзор Ewing et al., 2003). Показано, что в этом случае подавляющая доля энергии α -частиц теряется на ионизацию вещества, наибольшее количество атомных смещений происходит в конце траектории – в интервале расстояний 16–22 мкм. По данным расчетов, основанных на наборе пороговых энергий смещения E_d, предложенных в (Park, 2001), для α частиц с энергий 4.6 МэВ получены следующие характеристики радиационного повреждения. Среднее значение длины пробега составляет 12.1 мкм, количество вакансий (смещенных атомов) равно 178 ат./ α -част., причем большая часть приходится на кислородные вакансии. При повреждении структуры ядрами отдачи ²³¹Th с энергией 78 кэВ среднее значение длины пробега составляет 21.7 нм, а количество вакансий равно 932 ат./ α -част., подавляющее большинство которых также приходится на кислородные. В связи с достаточно глубокой проработкой проблемы радиационных повреждений в цирконе в настоящей работе подобные расчеты не проводились; мы ограничились лишь тестированием оригинального набора пороговых энергий смещения E_d и выяснением влияния других входных параметров материала мишени на результаты моделирования радиационной деструкции.



Рис. 5.27. Профили распределения в цирконе ионизационных (а) и тепловых (б) потерь энергии α-частицами (сплошная линия) и выбитыми атомами (пунктир), профиль распределения внедренных α-частиц с энергией 5.5 МэВ по глубине (в)

Fig. 5.27. The ionization loss profile (a), the heat loss profile (δ) caused by α -particles (solid line) and recoils (dashed line), the distribution of α -particles along the path (B)

Нами проведены расчеты радиационного повреждения циркона α-частицами с энергией 5.5 МэВ, соответствующей средней энергии ачастиц в цепи распада ²³⁸U – основного радиоактивного изотопа в этом минерале (см. табл. 5.25, входные параметры расчета рассмотрены выше в разделе 5.2.3). На рис. 5.27 представлено распределение потерь энергии налетающими частицами на ионизацию, а также распределение возбуждения тепловых колебаний решетки и профиль распределения внедренных α-частиц вдоль глубины проникновения в мишень. Видно, что максимум ионизационных потерь соответствует глубине 14.4 мкм, причем ионизация обусловлена α-частицами, а роль выбитых атомов пренебрежимо мала. Максимум тепловых потерь приходится на глубину 15.3 мкм, тепловые потери связаны, в основном, с возбуждением фонов при движении выбитых атомов. Максимум плотности внедренных α-частиц соответствует глубине 15.8 мкм, а на расстоянии от поверхности, превышающем 16.5 мкм, последствия облучения практически не фиксируются.



Рис. 5.28. Профили распределения по глубине вакансий атомов O (1), Si (2) и Zr (3), приходящихся на одну α -частицу, при облучении циркона α -частицами с энергией 5.5 МэВ

Fig. 5.28. Vacancy of O (1), Si (2), Zr (3) atoms distribution along the path of α -particles. The energy of α -particles is 5.5 MeV

Профили распределения вакансий атомов О, Si и Zr вдоль глубины представлены на рис. 5.28; видно, что концентрация атомных вакансий достигает максимума на глубине 15.8 мкм. Основной вклад приходится на вакансии атомов О (табл. 5.26), что обусловлено, во-первых, более низким значением их пороговой энергии относительно таковой для атомов Si и, во-вторых, их численным превосходством в минерале. Общее количество вакансионных дефектов в поврежденном слое за счет облучения α-частицами с энергиями в 5.5 МэВ составляет 154 ат./α-част. Численная оценка этой величины важна с практической точки зрения, поскольку, в совокупности с параметрами повреждения структуры тяжелыми атомами отдачи, она позволяет проводить оценки дефектности природных цирконов, используя данные о концентрации изотопов ²³⁸U и ²³⁵U, а также возрасте минерала.

Также проанализировано влияние пороговой энергии смещения атомов E_d и кристаллической энергии связи атомов E_{d_crist} в решетке при энергии налетающих α-частиц 5.5 МэВ. В табл. 5.26 приведены результаты расчетов с использованием пяти (I–V) различных наборов значений E_d (Williford, 1998; Ewing et al., 2003; Meis, personal communication; Crocombette, Chaleb, 2001; Park, 2001), в том числе и авторских данных. Установлено, что топологические параметры повреждения структуры – глубина проникновения и расхождение пучка в веществе – не зависят от вели-



Рис. 5.29. Вариации общего числа вакансий (1) и вакансий атомов O (2), Si (3) и Zr (4), рассчитанных при энергии α -частиц 5.5 МэВ и различных (I–V) наборах энергий смещения атомов E_d в цирконе

Fig. 5.29. Variation of total vacancies vs. E_d energy in zircon. The energy of α -particles is 5.5 MeV

чины E_d . При этом количество вакансий атомов Zr, Si и O очень чувствительно к вариации этого параметра: при использовании разных наборов E_d количество вакансий варьируется более чем в 1.5 раза. Схематически изменение числа вакансий атомов O, Zr и Si при вариациях наборов E_d представлено на рис. 5.29.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что пороговая энергия E_d является наиболее важным входным параметром при расчете количества атомных смещений и, как следствие, степени радиационного повреждения минерала. В целом, использование при расчетах

значений E_d, полученных в настоящей работе, дает результаты, удовлетворительно согласующиеся с другими, более ранними источниками. Представляется перспективным использование расчетных значений E_d и для оценки степени радиационного повреждения другого минералагеохронометра – монацита, для которого подобные работы ранее не проводились.

Расчет радиационного дефектообразования при различных значениях кристаллической энергии связи показал, что суммарное число вакансий при этом не меняется, лишь незначительно варьируется соотношение числа вакансий разных атомов (рис. 5.30). При увеличении энергии связи атомов О в решетке от 3 до 6 эВ число вакансий О уменьшается, а Si – увеличивается. Таким образом, величина кристаллической энергии связи не оказывает принципиального влияния на радиационную деструкцию, поскольку ее значение на несколько порядков меньше как энергии налетающей частицы, так и энергии выбитого атома; при моделировании соединений с неизвестными значениями кристаллической энергии связи оценки последней могут носить достаточно качественный характер.

Расчет радиационного дефектообразования при различных значениях кинетической энергии α-частиц показал, что, в соответствии с классическими представлениями о взаимодействии излучения с веществом, глубина их проникновения в кристалл увеличивается с ростом энергии (рис. 5.31); также при этом происходит рост числа вакансий. Эти данные показывают, что

Таблица 5.26. Характеристики радиационного повреждения циркона при различных значениях пороговых энергий смещения Ed атомов Zr, Si и O

No	Характеристика	Значения [*] Е _d , эВ					
JN⊇	Ларактеристика	Ι	II	III	IV	V	
1	Глубина проникновения α-частиц, мкм	15.8	15.8	15.8	15.8	15.8	
2	Расхождение пучка α-частиц (максимальный диаметр), мкм	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	
3	Общее количество атомных смещений (вакансий), ат./α-част.	150	126	102	114	170	
4	Количество вакансий Zr, ат./а-част.	13	12	13	11	10	
5	Количество вакансий Si, ат./α-част.	11	48	10	8	18	
6	Количество вакансий О, ат./α-част.	126	66	79	95	142	

Table 5.26. Characteristics of zircon radiation damage

Примечание. * $-I - E_d = 75.7$, 75.7 и 24.7 эВ для смещения атомов Zr, Si и O, согласно настоящей работе; II - 80, 20 и 45 эВ, согласно (Williford, 1998); III - 76, 85 и 38 эВ, согласно (Ewing et al., 2003, ссылка на Meis, personal communication); IV - 90, 98 и 32 эВ, согласно (Crocombette & Chaleb 2001); V - 60, 48 и 23 эВ, согласно (Park, 2001).



Рис. 5.30. Зависимость количества вакансий атомов O (1) и Si (2), приходящихся на одну α-частицу, от значения кристаллической энергии связи атомов O. Энергия α-частиц 5.5 МэВ; значение E_d здесь и далее на рис. 5.31, 5.32 по данным (Park, 2001)

Fig. 5.30. Calculated vacancy number vs. crystall energy in zircon. The energy of α -particles is 5.5 MeV. E_d according to (Park, 2001)

степень повреждения минералов в цепях распада ²³⁸U, ²³⁵U и ²³²Th может несколько варьировать вследствие различия средних энергий α -частиц и ядер отдачи; заметим, что при распаде ²³⁸U средняя энергия α -частиц составляет 5.5 МэВ, а ядер отдачи – 100 кэВ, в то время как при распаде ²³²Th – 6.3 МэВ и 115 кэВ, соответственно. Различия в степени повреждения локального структурного окружения дочерних продуктов изотопов ²³⁸U, ²³⁵U и ²³²Th могут приводить к заметным отличиям их подвижности при диффузионных процессах в структуре и к непропорциональным потерям изотопов ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb и ²⁰⁸Pb.

5.5.2. Радиационное повреждение твердых растворов циркон-коффинит

Выполнены расчеты радиационного повреждения α -частицами с энергией 5.5 МэВ твердых растворов циркон-коффинит состава xUSiO₄· (1-x)ZrSiO₄, где х – относительное содержание коффинита в цирконе (х=0.01–0.10). Установлено, что с ростом х глубина проникновения α -частиц незначительно возрастает (рис. 5.32). Этот эффект обусловлен изменением сечения упругого рассеяния в твердом растворе циркон-коффинит при изменении значения приведенной массы налетающей частицы и атомов мишени (см. 5.1).



Рис. 5.31. Глубина проникновения α -частиц (а), общее число вакансий (1) и число вакансий атомов О (2), Si (3) и Zr (4), приходящихся на одну α -частицу (6), в зависимости от кинетической энергии α -частиц

Fig. 5.31. Calculated penetration depth of α -particles (a) and vacancy number (6) vs. α -particles energy



Рис. 5.32. Глубина проникновения α-частиц с энергией 5.5 МэВ в твердом растворе циркон-коффинит U_xZr_{1x}SiO₄ в зависимости от содержания коффинита

Fig. 5.32. Calculated penetration depth of α -particles in the solid solution zircon-coffinite $U_x Zr_{1-x} SiO_4 vs. U$ concentration. The energy of α -particles is 5.5 MeV



Рис. 5.33. Профили распределения в монаците ионизационных (а) и тепловых (б) потерь энергии α-частицами (сплошная линия) и выбитыми атомами (пунктир), распределение внедренных α-частиц с энергией 5.5 МэВ по глубине (в)

Fig. 5.33. Ionization loss profile (a), heat loss profile (δ) caused by α -particles (solid line) and recoils (dashed line), the distribution of α -particles along the path (B) in monazite



Рис. 5.34. Профили распределения по глубине вакансий атомов O (1), P (2) и Ce (3), приходящихся на одну α-частицу, при облучении монацита α-частицами с энергией 5.5 МэВ

Fig. 5.34. Distribution of O (1), P (2) and Ce (3) vacancies along the path of α -particles. The energy of α -particles is 5.5 MeV

5.5.3. Радиационное повреждение монацита СеРО

Нами выполнено моделирование повреждения монацита состава CePO₄ при облучении αчастицами с энергией 5.5 МэВ, а также α-частицами и ядрами отдачи, имитирующими распад изотопов ²³⁸U и ²³²Th (табл. 2.25); ранее подобных исследований не проводилось.

Повреждение α-частицами с энергией 5.5 МэВ. На рис. 5.33 представлено распределение потерь энергии налетающими частицами на ионизацию, возбуждения тепловых колебаний решетки и профиль распределения внедренных α-частиц по глубине их проникновения в минерал. Видно, что максимум ионизационных потерь соответствует глубине 15.6 мкм, причем ионизация обусловлена α-частицами, а роль выбитых атомов пренебрежимо мала. Максимум тепловых потерь приходится на глубину 16.5 мкм, колебания решетки вызваны в основном движением выбитых атомов. Максимум плотности внедренных α -частиц соответствует глубине 16.8 мкм, а на расстоянии от поверхности, превышающем 17.4 мкм, последствия облучения практически не фиксируются.

Профили распределения вакансий по глубине представлены на рис. 5.34; видно, что их концентрация достигает максимума на глубине 16.8 мкм, причем основной вклад приходится на вакансии атомов О, что обусловлено, во-первых, более низким значением их пороговой энергии относительно атомов Р и Се, а вовторых, численным превосходством атомов О в минерале. Общее количество вакансионных дефектов в поврежденном слое за счет облучения α-частицами с энергией 5.5 МэВ составляет 120 ат./ион. Сопоставляя приведенные данные по монациту с таковыми по циркону, можно констатировать, что при одной и той же энергии αчастиц глубина их проникновения в монацит на 1.0 мкм выше, чем в циркон; при этом суммарное количество образованных вакансий в монаците меньше (на 34 ат./α-част.), чем в цирконе.

Радиационные повреждения монацита а-частицами и ядрами отдачи, имитирующими распад изотопов ²³⁸U и ²³²Th. При моделировании в качестве исходных данных по энергиям частиц и ядер отдачи приняты значения, приведенные в табл. 5.25, при этом вследствие малости концентрации изотопа ²³⁵U реакции его радиоактивного распада не учитывались. Результаты расчетов количества атомных смещений в монаците в цепях радиоактивного распада изотопов ²³⁸U и ²³²Th приведены в табл. 5.27 и на рис. 5.35.

Из полученных результатов следует, что легкие высокоэнергетические α -частицы проходят в веществе расстояние существенно большее, чем тяжелые ядра отдачи, при этом количество индуцированных ими смещений атомов на порядок меньше, чем таковое, вызванное ядрами отдачи. Представляется, что это связано с существенным различием масс α -частиц и ядер отдачи; при этом основная доля вызываемых ими повреждений приходится на конец траектории α -частиц, поскольку на начальных участках движения их высокая кинетическая энергия расходуется на процесс ионизации атомов вещества.

Таблица 5.27. Рассчитанные характеристики радиационного повреждения монацита, вызванные α-частицами и дочерними ядрами отдачи в цепях распада ²³⁸U и ²³²Th

Table 5.27. Calculated radiation damage characteristics of monazite produced by α -particles and recoil nuclei in the radioactive decay series of ²³⁸U and ²³²Th isotopes

			Характеристики радиационного повреждения						
N⁰	Реакция	(х-частицы	Я	Ідра отдачи				
112	i oukųmi	Глубина, мкм	Кол-во атомных смещений, ат./α-част.	Глубина, А	Кол-во атомных смещений, ат./ядр.отд.				
			Цепь распада ²³⁸ U→ ²⁰	⁶ Pb					
1	$^{238}U \rightarrow ^{234}Th$	11.2	114	216	693				
2	$^{234}U \rightarrow ^{230}Th$	13.2	118	232	776				
3	²³⁰ Th→ ²³⁶ Ra	12.9	120	233	769				
4	226 Ra \rightarrow^{222} Rn	13.5	119	241	810				
5	222 Rn \rightarrow^{218} Po	16.5	120	226	928				
6	²¹⁸ Po→ ²¹⁴ Pb	18.8	124	288	1029				
7	$^{214}Po \rightarrow ^{210}Pb$	27.2	135	341	1288				
8	²¹⁰ Po→ ²⁰⁶ Pb	15.7	123	271	950				
			Цепь распада ²³² Th→ ²⁰	⁰⁸ Pb					
1	232 Th \rightarrow^{228} Ra	10.5	111	211	675				
2	²²⁸ Th→ ²²⁴ Ra	15.9	121	255	887				
3	224 Ra \rightarrow^{220} Rn	17.4	122	268	952				
4	220 Rn \rightarrow^{216} Po	20.2	125	290	1054				
5	$^{216}Po \rightarrow ^{212}Pb$	22.5	130	309	1151				
6	$^{212}\text{Bi}{\rightarrow}^{208}\text{Tl}$ (36 %)	18.2	125	288	1028				
	$\begin{array}{c} {}^{212}\text{Po} \rightarrow {}^{208}\text{Pb} \\ (64\%) \end{array}$	33.4	137	378	1475				

5.5.4. Оценка степени повреждения природных цирконов и монацитов из ряда геологических объектов Урала и Сибири

Нами выполнены оценки радиационной дозы D_^{расч} естественного самооблучения (количества α-расп./г) для ряда проб природного циркона и монацита: цирконов Z1 из кимберлитов Якутии, К-1137 из гранулитов Салдинского комплекса, К-618 из гранитоидов Бердяушского массива, монацит из пегматитов Ильменских гор (пробы К-50, К-244, К-193) и Адуйского массива (Оз-2, -3), из гранитов Джабыкского массива (К-1061, E-4333), Тараташского комплекса (К-1366б и 1417), Заангарья Енисейского кряжа (9-05), из гранитоидов Первомайского массива (Мл-6) и доюрского кристаллического фундамента Западной Сибири и Ямала (В.-Шеб., В.-Реч.) и из метатерригенных пород Воронежского кристаллического массива (700а, 8240). Оценки показали, что бомбардировка поверхности циркона ионами Не с энергией 3 МэВ приводит к повреждению поверхностного слоя толщиной порядка 6.7 мкм, для которого интегральное (по глубине проникновения) число атомных смещений может быть принято равным 100 см./ион. Для случая облучения протонами глубина поврежденного слоя составляет порядка 200 мкм, а число атомных смещений в данном слое – 50 см/прот. Лабораторные радиационные повреждения создавали высокоэнергетическими ионами Не и протонами на классическом циклотроне У-120 УГТУ-УПИ (методика облучения описана в главе 1).

Из табл. 5.28 видно, что расчетная доза естественного облучения минимальна для образца Z1, максимальна для К-618 и имеет промежуточное значение для К-1137. При автооблучении циркона, как правило принимается трехстадийная (I–III) модель радиационного повреждения его структуры: I ста-

Таблица 5.28. Содержание ²³⁸U, ²³²Th, возраст природных цирконов, рассчитанные значения дозы D_a^{расч} естественного самооблучения, параметры лабораторного облучения (вид частиц, флюэнс, рассчитанная глубина проникновения) и количество атомных смещений D_{dpa}^{расч}

			Природ	цное автоо	блучение		Лабораторное об.	лучение	Суммар- ная сте-
№	Образец	²³⁸ U, ppm	²³² Th, ppm	Возраст [*] , млн. лет	D _α ^{pacч} , α-pacπ./г	D _{dpa} , смещ./ат.	Частицы, флюэнс, глубина проникновения	D _{dpa} ^{расч.лаб.} , смещ./ат.	пень ради- ацион- ного пов- реждения $D_{dpa}^{pacч.cyм.}$, смещ./ат.
1	Z1	14*	7*	350	0.026	0.001	-	0	0.001
2	Z1, облучение Не ⁺	14*	7*	350	0.026	0.001	Ионы He ⁺ , 3 МэВ, 3·10 ¹⁶ ионов/см ² , 6.7 мкм	0.048	0.049
3	Z1, облучение p ⁺	14*	7*	350	0.026	0.001	Протоны р ⁺ , 4.5 МэВ, 3.5·10 ¹⁶ прот./см ² , 100 мкм	0.002	0.003
4	К-1137	43.4**	28.5**	600	0.14	0.007	-	0	0.007
5	K-618	439.2**	571.4**	1380	4.4	0.210	-	0	0.210

Table 5.28. ²³⁸U and ²³²Th concentrations, zircon age, calculated irradiation doze D_{α}^{pacy} , in radiation parameters (type of particles, fluence F, calculated penetration depth of α -particles) and estimated values of D_{dpa}^{pacy}

Примечание. * – содержание ²³⁸U и ²³²Th и возраст по данным (Краснобаев, 1986); ** – содержание ²³⁸U и ²³²Th определены методом ЛА ИСП МС (аналитик Адамович Н.Н., режим работы лазера – сканирование по поверхности зерна пучком 40 мкм, частота 20 Гц, 1.55 Дж/см²). дия соответствует 0.01 см./ат.< D_{dpa} <0.3 см./ат., II – 0.3 см./ат.< D_{dpa} <0.5 см./ат.; III – D_{dpa} >0.5–0.8 см./ат. Исследованный нами циркон Z1 может быть отнесен к «нулевой» стадии, когда радиационное повреждение не удается фиксировать ни дифракционными, ни электронно-микроскопическими методами (Murakami et.al, 1991; Weber et.al, 1994; Ewing et. al., 2003); циркон K-1137 может быть отнесен к I стадии, а K-618 – к началу II.

Из табл. 5.29 видно, что для всех изученных монацитов количество атомных смещений D_{dpa}^{pacu} существенно превышает единицу, что должно означать полную аморфизацию минерала. Однако дифракционные исследования монацита показали наличие четких брегговских максимумов, соответствующих наличию кристаллической структуры. Такое расхождение связано с явле-

нием отжига, свойственного ортофосфатам, в ходе которого происходит залечивания радиационных дефектов. Использованные методы статистических испытаний не позволяют учесть это явление; представляется; что исследования радиационных повреждений в монацитах целесообразно продолжить с применением более точных методов молекулярной динамики.

Таким образом, выполнено моделирование радиационного повреждения структуры циркона, твердых растворов циркон-коффинит и монацита состава CePO₄ α -частицами с энергией 5.5 МэВ; для монацита проведено моделирование радиационных повреждений, имитирующих распад основных радиоактивных примесей в минералах – изотопов ²³⁸U и ²³²Th; рассчитаны величины радиационного повреждения для ряда природных образцов циркона и монацита.

Таблица 5.29. Содержание U и Th, возраст монацитов, рассчитанные значения дозы $D_{\alpha}^{_{pac4}}$ природного автооблучения и количество атомных смещений $D_{_{dpa}}^{_{_{pac4}}}$

Table 5.29. U, Th	element	and ²³⁸ U	isotope	concentrations,	monazite	age,	calculated	irradiation	doze	D _а расч	' and
assessed values of	D pacy										

Mo	Образец,	Соде	ержание, 10 ⁴	ppm	Возраст,	$D_{a}^{pac4}, 10^{19}$	D _{dpa} ^{расч} , см./ат.	
JN⊡	область зерна	Th	U	²³⁸ U	млн. лет	α-расп./г		
1	К-50 (зона I)	28.06	0.58	0.57	246	8.5	6.78	
2	К-50 (зона II)	18.80	0.41	0.41	257	6.0	4.78	
3	К-50 (зона III)	21.87	0.48	0.48	250	6.8	5.42	
4	244	13.45	0.69	0.69	270	5.0	4.00	
5	K-193	7.19	0.51	0.50	255	2.7	2.16	
6	Оз-2 (центр)	7.43	0.55	0.54	256	2.8	2.26	
7	Оз-2 (край)	7.62	0.11	0.11	242	2.2	1.77	
8	Оз-3 (зона I)	5.35	0.24	0.24	241	1.7	1.39	
9	Оз-3 (зона II)	6.98	0.32	0.31	255	2.4	1.92	
10	К-1061	6.50	0.33	0.33	284	2.5	2.03	
11	E-4333	4.09	0.20	0.20	248	1.4	1.11	
12	К-1366б	10.53	0.26	0.26	1950	27.9	22.34	
13	К-1417	4.72	0.11	0.11	1910	12.1	9.72	
14	9-05	3.81	0.44	0.43	785	5.2	4.18	
15	Мл-6	7.06	0.39	0.38	260	2.6	2.05	
16	ВРеч.	8.59	0.50	0.50	256	3.1	2.48	
17	ВШеб.	12.43	0.27	0.27	253	3.9	3.11	
18	700a	2.86	0.35	0.35	2050	11.8	9.47	
19	8240	2.09	0.40	0.40	2045	10.5	8.42	

Примечание. * – содержание Th, U и возраст по данным микрозондового анализа; содержание ²³⁸U – расчет в соответствии с соотношением ²³⁸U/²³⁵Th=137,88 (Steiger, Yäger, 1977).