

ОБЗОРЫ

УДК 548.0

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

В.С. Урусов, Н.Н. Еремин*МГУ им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия*
E-mail: urusov@geol.msu.ru; neremin@geol.msu.ru*Статья поступила 20 февраля 2014 г.**С доработки — 8 августа 2014 г.*

В работе излагаются возможности изучения локальной структуры в изоморфных системах методами, основанными на минимизации энергии межатомного взаимодействия. Разобрана оригинальная методика теоретического анализа локальной структуры, разработанная авторами в течение ряда лет и реализованная в виде четырех компьютерных программ. В качестве примеров практической реализации этого подхода рассмотрены следующие твердые растворы замещения: галит—сильвин (Na,K)Cl, корунд—эсколаит (Al,Cr)₂O₃, благородная шпинель—магнезиохромит Mg(Al,Cr)₂O₄, хризоберилл—маринскит Be(Al,Cr)₂O₄, гроссуляр—уваровит Ca₃(Al,Cr)₂[SiO₄]₃. Расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ МГУ "Чебышев" для суперъядер, содержащих несколько тысяч атомов. Проведенный анализ поведения изменения геометрических характеристик CrO₆-октаэдров в различных изоморфных системах позволил выявить основные причины, влияющие на изменение его параметра релаксации. Обнаружено, что определяющим фактором является размер общей структурной единицы изоморфной смеси. Таким образом, поведение параметра релаксации подчиняется правилу содействия изоморфизма.

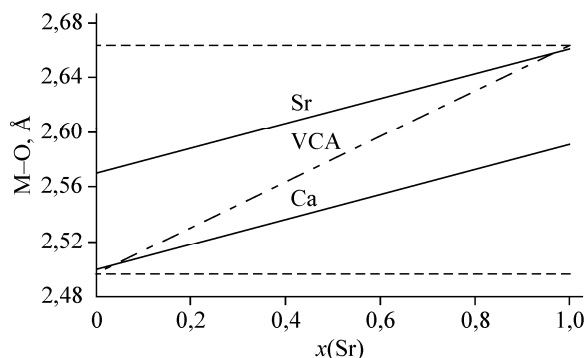
DOI: 10.15372/JSC20150418

Ключевые слова: атомистическое компьютерное моделирование, твердые растворы замещения, локальная структура, параметр релаксации, податливость позиции, межатомные расстояния, объемы полиэдров.

ВВЕДЕНИЕ

Значительная доля неорганических материалов и минералов, являющихся объектами изучения с помощью рентгеновских и других дифракционных методов, представляет собой не чистые соединения, а твердые растворы. Однако в своем большинстве исследователи исходят из того, что их результаты дают прямые сведения о точной пространственной и даже локальной структуре этих соединений. Тем не менее, наиболее глубоким ученым уже более пятидесяти лет назад было ясно, что твердые растворы (замещения) не имеют строгой пространственной регулярности. Так, в середине прошлого века А.В. Шубников прозорливо писал: "В заключение остановимся еще на некоторых, весьма распространенных в природе и легко получаемых в лаборатории кристаллах, которые с точки зрения ортодоксальной "умозрительной" кристаллографии, основанной на "незыблемых" и "непререкаемых" истинах, немедленно должны быть вычеркнуты из списка кристаллов. Мы имеем в виду кристаллы твердых растворов замещения (неупорядоченного), например смешанные кристаллы алюмоаммиачных и хромкалиевых квасцов. Принадлежность их к кубической сингонии ... точно устанавливается обычными методами: по фигурам травления, по оптическим, тепловым, механическим и другим физическим

Рис. 1. Модель виртуального кристалла VCA (штрихпунктир), модель чередования связей (горизонтальные пунктирные линии) и реальные зависимости длин связей Ca—O и Sr—O в одной смешанной по составу позиции (на примере изоморфного замещения в апатите из работы [3])



свойствам. Гониометрически даже устанавливается отношение $a:b:c=1:1:1$, и все-таки эти кристаллы вовсе не имеют никаких определенных периодов идентичности по a , b , c , поскольку ионы Al и Sr, а также ионы K и NH_4 распределены в кристаллах статистически равномерно по узлам решетки (непереносной), отчего сами эти узлы становятся неэквивалентными друг другу (несовместимыми друг с другом операциями симметрии). С ортодоксальной точки зрения, такие решетки не являются решетками и такие кристаллы не являются кристаллами, поскольку они не имеют решетчатого строения" [1].

Сегодня нет сомнений в справедливости этих слов со строгой теоретической точки зрения. Ясно, что с помощью дифракционных методов исследователь получает экспериментальные данные о так называемой *средней* (или усредненной) структуре кристалла твердого раствора, в общих позициях которого размещаются атомы элементов разного размера, заряда, электронного строения и т.п. [2]. В средней структуре в роли результатов структурного анализа выступают усредненные позиции атомов, средние межатомные расстояния, средние периоды решетки и т.д. Реальные расстояния, углы связей, объемы и др. для атомов определенного сорта находятся между двумя крайними идеализированными представлениями о структуре кристалла: так называемым *виртуальным* кристаллом (VCA), в котором все структурные параметры усреднены в соответствии с составом, и так называемой моделью "чередования связей", в которой все атомы, находящиеся в общей позиции, сохраняют свои "стандартные" (неизменные) размеры, объемы и др. (рис. 1).

Различие всех трех представлений, которые в "средней" (экспериментальной) структуре неотличимы друг от друга и с одинаковым успехом могут использоваться для описания эксперимента, отражается *степенью релаксации* реальной структуры λ :

$$\lambda^Q = 1 - \frac{Q_{\text{тв.р-р}} - Q}{Q_{\text{аллит}} - Q}, \quad (1)$$

где λ^Q — параметр релаксации некоторого структурного параметра Q (позиции атома, межатомного расстояния, атомного объема и др.) ... $\lambda^Q = 0$ — при отсутствии релаксации (модель виртуального кристалла); $\lambda^Q = 1$ — при полной релаксации (модель чередования связей); $0 < \lambda^Q < 1,0$ — для реального кристалла.

Два последних десятилетия прошлого века и первое нынешнего ознаменовались гигантским прогрессом в области теоретического описания и предсказания структуры и свойств сложных кристаллических веществ в процедуре поиска минимума структурной энергии кристаллического ансамбля. Это связано, прежде всего, с быстрым ростом вычислительных мощностей, особенно существенным с появлением и совершенствованием суперкомпьютерных технологий. Качественный скачок повышения быстродействия компьютеров позволил перейти к компьютерному моделированию структуры и свойств не только идеальных кристаллов, но и их дефектов как собственных и примесных, так и протяженных по составу изоморфных смесей. Определенный вклад в расширение границ применимости в последние десятилетия компьютерного моделирования методом атомистических потенциалов для реальных минеральных и неорганических систем внесли и авторы настоящего обзора [4], интересы которых давно сконцентрированы в области кристаллохимии твердых растворов [5]. В частности, необходимость более детального анализа результатов моделирования привела к разработке новых способов анализа локальной структуры твердого раствора. Эта задача является традиционно одной

из наиболее сложных для экспериментального изучения. Как уже говорилось, традиционный рентгеноструктурный анализ дает сведения только о так называемой "средней" структуре твердого раствора, следовательно, как правило, не несет сведений о локальных сдвигах атомов из своих регулярных позиций [2]. Экспериментальные сведения о реальной локальной структуре могут быть получены с помощью современных электронно-микроскопических и спектроскопических методов, например, с помощью оптической спектроскопии, эффекта Мессбауэра или методов EXAFS, XANES и др. Большинство теоретических работ, посвященных изучению локальной структуры, относится либо к технологически важным металлическим сплавам [6, 7], либо к полупроводникам [8, 9]. Между тем число экспериментальных работ по изучению локальной структуры твердых растворов минералов остается весьма ограниченным. В связи с этим теоретический анализ локальной структуры твердых растворов минералов и неорганических материалов представляет несомненный интерес как сам по себе, так и как инструмент для построения реалистичных моделей и последующей интерпретации данных микроскопических и спектроскопических методов.

МЕТОДОЛОГИЯ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В рамках детально разработанной авторами [4] методики процедура моделирования твердого раствора замещения в некоторой бинарной АХ—ВХ (или более сложной АХ—ВХ—СХ...) системы разбивается на несколько этапов. На первом этапе путем моделирования структуры и других свойств чистых кристаллов АХ, ВХ... оптимизируется согласованный набор межатомных потенциалов взаимодействия А—Х, В—Х, Х—Х и т.д., позволяющий корректно воспроизвести структурные, упругие и термодинамические характеристики всех чистых компонентов изучаемой системы.

Следующим необходимым шагом при моделировании твердого раствора является выбор репрезентативной ячейки для последующего расчета (этап 2). На этом этапе выбирается некоторая сверхструктура от исходной структуры, в пределах которой задаются конфигурации различного состава, максимально приближенные к распределению атомов в неупорядоченном твердом растворе (или с некоторой заданной степенью порядка). Это должна быть оптимально большая сверхъячейка среднего состава $(A_{x_1}, B_{x_2}, C_{x_3} \dots)_n X_m$ ($x_1, x_2 \dots$ — мольные доли разных компонентов, $x_1 + x_2 + \dots = 1$), состоящая из кратного количества субъячеек разного состава $x_1(AX), x_2(BX), \dots$, в которой атомы не связываются между собой никакими операциями симметрии, кроме трансляций (пр. гр. $P1$). Снятие условий локальной симметрии обусловлено поиском реальной структуры, допускающей статистическое размещение атомов разного сорта А, В, С ... в исходно эквивалентных структурных позициях и, как следствие, атомные смещения, изменение координат атомов и искажение параметров ячеек таким образом, чтобы все позиции атомов находились в общих положениях и им была предоставлена свобода попасть каждому в свою потенциальную яму и тем самым достичь оптимальной степени релаксации всей структуры, отвечающей критерию минимума энергии межатомного взаимодействия.

Выбор внутри сверхъячейки статистического (случайного) или частично упорядоченного расположения изоморфно замещающих друг друга атомов (А, В...) по эквивалентным позициям твердого раствора $(A_{1-x}B_x)_n X_m$ является нетривиальным шагом. Этот этап 3 связан с заданием как можно более близкого к статистическому распределению атомов А и В во второй и более далеких от заданной условно "позиции отсчета". В работе [10] был предложен критерий оценки степени неупорядоченности, который позволяет количественно оценить степень соответствия атомной конфигурации этому критерию и выбрать из их набора "оптимальную", что дает возможность в рамках сверхъячейки конечных размеров максимально приблизиться к неупорядоченному распределению атомов в бесконечном кристалле. В свою очередь, это дает путь для вычисления термодинамических и физических свойств твердых растворов (энтальпии и энтропии смешения, отклонения структурных параметров от аддитивности, модулей сжатия и индивидуальных упругих постоянных и др.).

Отметим, что использование этого критерия связано с определением рационального радиуса второй координационной сферы (КЧ2) для позиции замещения, что иногда становится дос-

таточно сложным и неоднозначным. Если для ряда простых структур, построенных по законам плотнейших шаровых упаковок, неясностей не возникает, например, в структурном типе NaCl число КЧ2 = 12, а координационный многогранник (КП) — правильный кубооктаэдр, то для менее симметричных структур могут возникнуть неоднозначности. Поэтому при выборе КЧ2 предлагается руководствоваться следующим правилом: вторые соседи должны окружать центральный атом как можно более равномерно со всех сторон (образовывать КП таким образом, чтобы центральный атом находился внутри него и вблизи от его "центра тяжести" с минимальной несферичностью). Кроме того, КЧ2 должно находиться, как правило, в интервале 10—14 (12 — для ГЦК и ГПУ и 14 — для ОЦК-упаковок). Например, для структурного типа рутила TiO₂ эффективное КЧ2, оцененное таким образом, равно 10 (2+8), а в структурном типе корунда Al₂O₃, где топология катионного окружения более сложная, КЧ2 = 13 и состоит из нескольких групп вторых соседей (1+3+3+6) [10].

На четвертом этапе для каждого состава твердого раствора осуществляется минимизация энергии межатомного взаимодействия для выбранной атомной конфигурации и при заданном значении температуры (давлении). После нахождения оптимального расположения атомов в сверхъячейке, отвечающего энергетическому минимуму, проводится дальнейшая обработка результатов с целью получения данных о локальной структуре твердого раствора.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ

Для практической реализации предложенной авторами методологии был написан пакет компьютерных программ ODSS [10], состоящий из четырех программ, доступных по адресу <http://cryst.geol.msu.ru/odss/>. В настоящее время пакет компьютерных программ претерпел существенную модернизацию, направленную на повышение быстродействия и числа атомов в изучаемой системе [11]. Последняя версия создана при участии А.Е. Гречановского, А.М. Горяевой и Р.А. Талиса. Пакет программ был использован при компьютерном моделировании многих изоморфных систем, представляющих, в частности, минералогический интерес [3, 10, 12—22].

Программа Binar генерирует неупорядоченные сверхъячейки для последующих расчетов твердых растворов замещения. В программе реализован алгоритм поиска репрезентативной сверхъячейки конечного размера (с наименьшим значением критерия согласия Пирсона χ^2) для имитации бесконечного неупорядоченного твердого раствора. Это позволяет после ее энергетической оптимизации проводить статистический анализ локальной структуры. На рис. 2 приведен результат поиска оптимальной конфигурации для твердого раствора корунд Al₂O₃—эсכולаит Cr₂O₃ внутри сверхъячейки 8×8×2 (38×38×26 Å) структурного типа корунда, содержащей 1536 катионов и 2304 ионов кислорода.

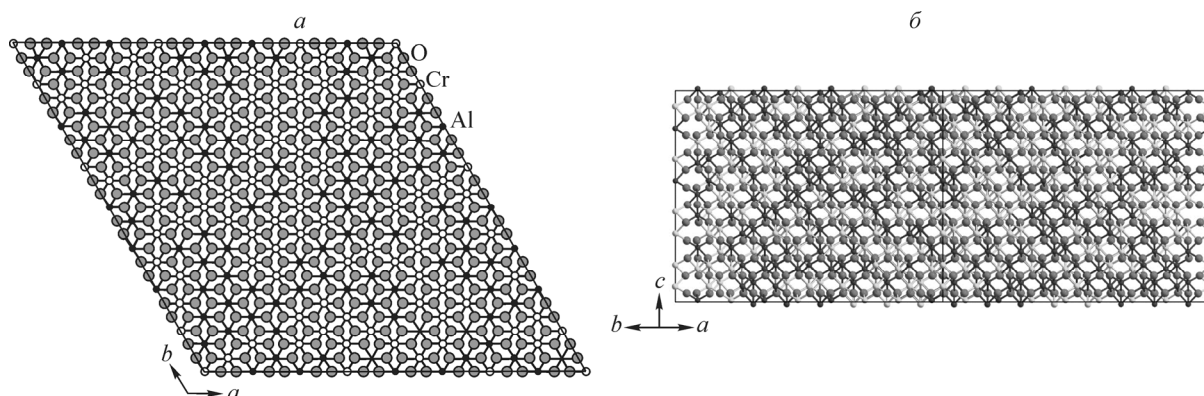


Рис. 2. Сверхъячейка 8×8×2 структурного типа корунда с найденным по программе Binar2.0 "оптимальным" расположением атомов Al и Cr по структурно-эквивалентным катионным позициям [11]: вид в плоскости $a-b$ (а), вид в плоскости $(a-b)-c$ (б).

Атомы Cr и Al показаны мелкими светлыми и темными шариками, более крупные шары — атомы кислорода

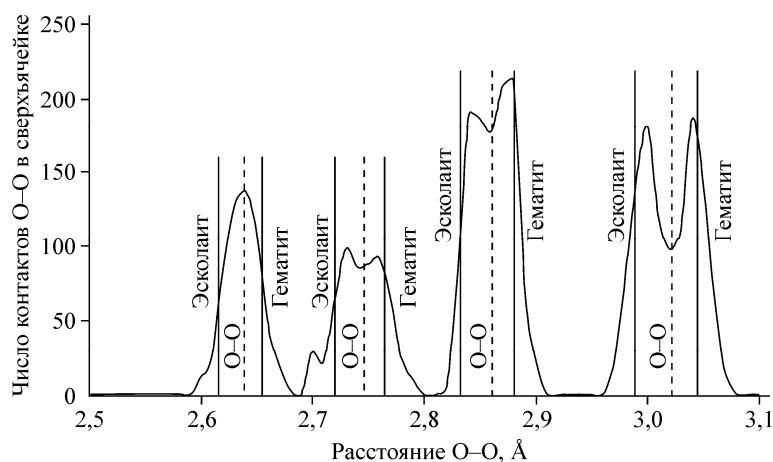


Рис. 3. Диаграмма распределения контактов O—O в твердом растворе $(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_2\text{O}_3$ [14]. Средние положения пиков в твердом растворе — вертикальные пунктирные линии; соответствующие расстояния в исходных оксидах — сплошные линии

Программа Gistogramma позволяет провести анализ конечного (после энергетической оптимизации) расположения атомов внутри большой по размерам сверхъячейки и построить гистограммы межатомных расстояний с целью дальнейшего изучения локальной структуры твердого раствора и степени релаксации атомных позиций. На рис. 3 в качестве примера приведен результат расчета частотной диаграммы межатомных расстояний O—O для системы Fe_2O_3 — Cr_2O_3 [14]. Гистограмма представляет собой наложение восьми пиков (по четыре различных расстояния O—O для каждого компонента твердого раствора).

Для анализа смещений атомов из стартовых позиций в кристаллической структуре в процессе энергетической оптимизации предназначена программа Relax. Нами [4] предложен параметр "сдвигаемость атома" ω , который позволяет выявлять наиболее сильно смещаемые из своих стартовых позиций атомы при образовании смешанного кристалла. Абсолютные значения ω зависят от радиуса выбранной для расчета сферы, но наиболее сдвигаемые позиции удастся распознать уже с использованием соседей первой и второй координационной сферы. Так, на рис. 4 приведены зависимости сдвигаемостей $\omega(\text{Cr})$, $\omega(\text{Al})$ и $\omega(\text{O})$ в эквимольной системе корунд Al_2O_3 —эсколаит Cr_2O_3 от радиуса координационной сферы r . Из рисунка видно, что наиболее сдвигаемыми являются анионные позиции. Так, для сферы $r = 7,7 \text{ \AA}$ величина $\omega(\text{Cr}) = 0,00196(63) \text{ \AA}^2$, $\omega(\text{Al}) = 0,00191(74) \text{ \AA}^2$, а кислородная подрешетка характеризуется вдвое большими значениями сдвигаемости: $\omega(\text{O}) = 0,00380(60) \text{ \AA}^2$. Вывод о том, что общая (анионная) подрешетка сдвигается примерно вдвое сильнее, чем катионная, в которой происходит замещение, совпадает с предсказаниями феноменологической теории изоμοфизма [5, 23].

Другими полезными для понимания геометрических искажений при образовании твердого раствора величинами являются введенный еще в 1980 г. Долласом [24] параметр "податливости" позиции C_s , обратный параметру релаксации λ ($C_s = 1 - \lambda$). C_s выражает реальную долю увеличения (или уменьшения) конкретных длин связей в КП относительно разности длин связей в чистых компонентах, тогда как λ

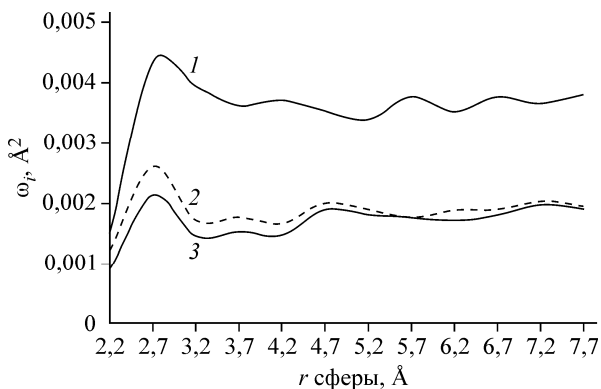
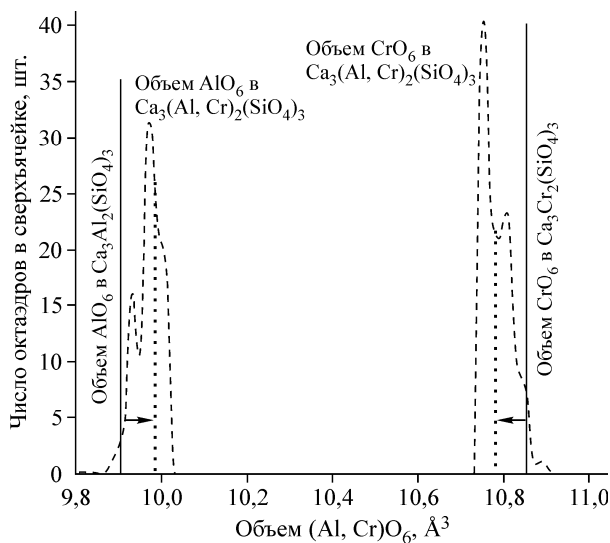


Рис. 4. Зависимость сдвигаемостей атомов в системе корунд—эсколаит $(\text{Al}_{1,0}\text{Cr}_{1,0})\text{O}_3$ от радиуса сферы вокруг центра замещения [4]. Изменение значений ω для атомов O показано линией 1, Cr — 2 и Al — 3

Рис. 5. Частотное распределение объемов октаэдров MO_6 ($M = Al, Cr$) в эквимольном твердом растворе гроссуляр—уваровит [22].

Средние значения объемов AlO_6 и CrO_6 в твердом растворе показаны вертикальными точечными линиями, а соответствующие значения в беспримесных гранатах — сплошными линиями



характеризует степень возврата (релаксации) конкретного КП в твердом растворе к своим стартовым геометрическим характеристикам в беспримесном кристалле.

В ряде случаев анализ объемов КП в твердом растворе является более информативным, чем гистограммы изменений межатомных расстояний. В связи с этим для оценки объемов КП по алгоритму Робинсона [25] была написана программа Volume, проводящая геометрический анализ (включая расчет объемов) КП, заданных своими координатами в произвольной косоугольной системе координат. Для тетраэдров и октаэдров дополнительно анализируются степени искажения полиэдра: квадратичное удлинение QE (англ. — quadratic elongation) и угловая дисторсия AV (англ. — angle variance). Для оценки "объемного" параметра релаксации полиэдра формула (1) примет следующий вид:

$$\lambda^V = 1 - \frac{\overline{V_{\text{тв.р-р}}} - V_{1,2}}{V_{\text{аддит}} - V_{1,2}} \quad (2)$$

Здесь $\overline{V_{\text{тв.р-р}}}$ — усредненное по всем катионам одного сорта в сверхъячейке значение объема координационного полиэдра; $V_{\text{аддит}}$ — объем полиэдра в соответствии с правилом аддитивности Ретгерса ($V_{\text{аддит}} = x_1V_1 + x_2V_2$); $V_{1,2}$ — объем полиэдра в чистом беспримесном кристалле. Необходимость дополнительного введения λ^V можно проиллюстрировать на следующем примере. Например, при сильном сжатии октаэдра вдоль одной из кристаллографических осей некоторые расстояния катион—анион (в планарной плоскости) могут измениться даже в сторону увеличения ($\lambda^R > 1$). В этом случае значение параметра релаксации, определяемого по расстояниям, в отличие от λ^V , будет крайне неоднозначным. С другой стороны, если деформация смятия полиэдра будет протекать без существенного изменения объема октаэдра и сопровождаться лишь изменением его формы, то уже величина λ^R станет наиболее информативной.

На рис. 5 в качестве примера приведен результат расчета по этой программе распределения объемов октаэдров MO_6 ($M = Al, Cr$) в твердом растворе гроссуляр $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ —уваровит $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$ [22]. Как видно из рисунка, для этой системы объемы октаэдров в твердом растворе изменяются вполне оправдано с кристаллохимической точки зрения: для более мелкого катиона Al объем полиэдра растет, а для более крупного катиона Cr — уменьшается по сравнению с соответствующими величинами в чистых компонентах, однако параметр объемной релаксации намного ближе к 1 ($\lambda^V \approx 0,8$), чем к аддитивной модели виртуального кристалла ($\lambda^V = 0$).

АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ КОНКРЕТНЫХ РАСЧЕТОВ ХАРАКТЕРИСТИК ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

Локальная структура твердого раствора галит—сильвин. Анализ локальной структуры эквимольного твердого раствора галит—сильвин был проведен в работе [12]. Расчеты проводились в сверхъячейке $4 \times 4 \times 4$, содержащей 128 ионов K и 128 ионов Na. В диапазоне от 2,5 до 4,8 Å все расстояния были разбиты на интервалы шириной 0,029 Å. На рис. 6 представлена частотная гистограмма межатомных расстояний катион—анион, катион—катион, анион—анион

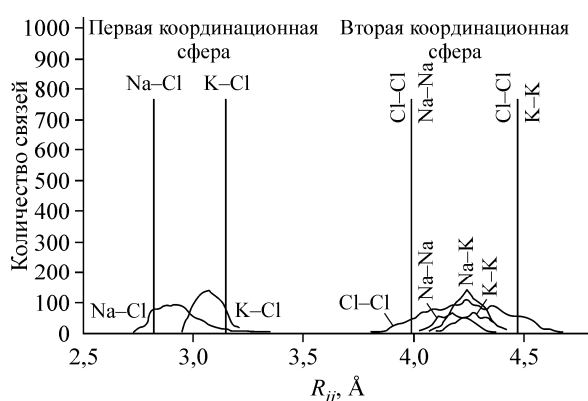


Рис. 6. Частотная диаграмма межатомных расстояний в твердом растворе состава $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Cl}$. Вертикальными линиями показаны соответствующие расстояния между ионами для первой и второй координационных сфер в чистых компонентах [12]

межатомные расстояния $\text{Na}-\text{Cl}$ увеличиваются относительно расстояний в галите примерно на $1/4 \Delta R$, а расстояния $\text{K}-\text{Cl}$ уменьшаются относительно расстояний в сильвине на ту же величину. Следовательно, релаксация структуры твердого раствора несколько больше, чем это предписывается феноменологической моделью [2], согласно которой с наибольшей вероятностью должны встречаться изменения расстояний $\pm \Delta R/2$. Рассчитанный из частотной диаграммы параметр релаксации $\lambda = 0,62$ находится в хорошем согласии с данными исследования локальной структуры твердых растворов $(\text{K},\text{Rb})\text{Br}$ и $\text{Rb}(\text{Br},\text{I})$ методом EXAFS: $\lambda = 0,55$ для $(\text{K},\text{Rb})\text{Br}$ и $\lambda = 0,65$ для $\text{Rb}(\text{Br},\text{I})$ [26]. Моделирование структуры твердого раствора типа NaCl методом ДЛС дает параметр релаксации $\lambda = 0,49$ для структур этого типа [24], а моделирование смещений вокруг изолированной примеси K^+ в NaCl методом Мотта—Литтлтона указывает на уменьшение расстояния $\text{K}-\text{Cl}$ на $0,15-0,17 \text{ \AA}$ [27], что соответствует $\lambda = 0,48-0,54$.

Отметим, что дисперсия межатомных расстояний $\text{Cl}-\text{Cl}$ намного выше дисперсии расстояний $\text{Na}-\text{Cl}$ и $\text{K}-\text{Cl}$. Это значит, что именно анионы Cl^- сильнее смещаются из своих регулярных позиций, что согласуется с представлениями феноменологической теории, которая не учитывает смещений катионов Na^+ и K^+ , допуская, что искажения происходят только в анионной подрешетке. Тем не менее, из рис. 6 видно, что катионы также смещаются из своих идеальных положений, хотя и не так значительно, как анионы хлора.

Локальная структура твердых растворов корунд—эсколаит, корунд—гематит, гематит—эсколаит. Анализ локальной структуры твердых растворов оксидов со структурой корунда был проведен нами в работах [11, 14]. Изначально для расчетов использовали сверхъячейку $4 \times 4 \times 1$ [14], однако с появлением возможности проведения расчетов на суперкомпьютере СКИФ МГУ для изоморфной системы корунд—эсколаит были проведены новые расчеты с помощью сверхъячейки $8 \times 8 \times 2$ [11]. Это позволило оценить эффект размерности сверхъячейки и проверить работоспособность новых версий авторских программ. Сопоставление показало близкую идентичность полученных результатов (различия оцененных значений λ не превышали долей процента).

Проведенный анализ атомных смещений показал, что во всех случаях сдвигаемость анионов из своих стартовых позиций существенно больше, чем у катионов. В октаэдре MO_6 в твердом растворе наблюдается существенно большее изменение трех более длинных связей металл—кислород по сравнению с тремя более короткими. Таким образом, в твердом растворе октаэдры искажаются за счет длинных расстояний $\text{M}-\text{O}$, а группировка из трех коротких связей $\text{M}-\text{O}$ остается более фиксированной в пространстве (рис. 7). Таким образом, кристаллическая структура искажается, в основном, ионами кислорода. Практически во всех случаях происходит удлинение межатомных расстояний $\text{M}-\text{O}$ для более мелкого катиона и укорочение межатомных расстояний для более крупного катиона в твердом растворе по сравнению с соответствующими величинами в чистых компонентах (табл. 1).

Наряду с изменением расстояний в твердом растворе были рассчитаны изменения объемов октаэдров. Средние значения объемов октаэдров в твердых растворах и чистых компонентах

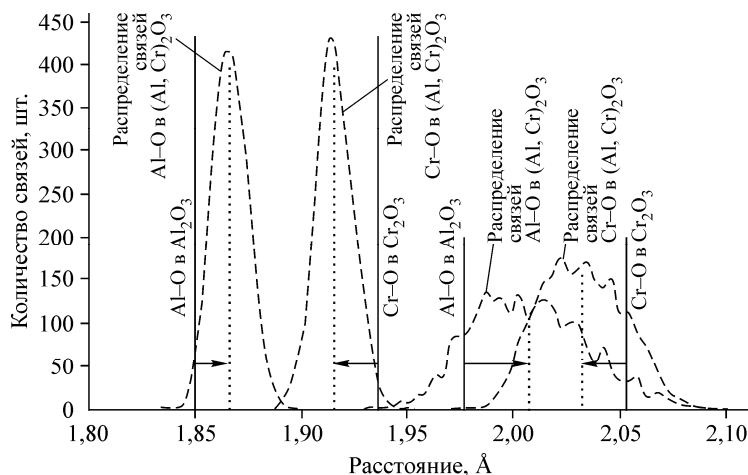


Рис. 7. Распределение связей типа M—O в твердом растворе корунд—эсколаит [11]. Средние расстояния пиков в твердом растворе показаны вертикальными пунктирными линиями, а соответствующие расстояния в исходных оксидах — сплошными линиями. Расчет проведен в сверхъ-ячейке 8×8×2

Т а б л и ц а 1

Межатомные расстояния в твердых растворах корунд—эсколаит—гематит относительно чистых минералов, Å

Связь	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	AlCrO ₃	AlFeO ₃	CrFeO ₃	(Al _{0,67} Cr _{0,67} Fe _{0,67}) ₂ O ₃
Al—O _{кор} (×3)	1,8504			1,8646	1,8533		1,8745
Al—O _{длин} (×3)	1,9760			2,0068	2,0021		2,0270
Cr—O _{кор} (×3)		1,9364		1,9134		1,9415	1,9195
Cr—O _{длин} (×3)		2,0525		2,0316		2,0595	2,0342
Fe—O _{кор} (×3)			1,9674		1,9289	1,9656	1,9453
Fe—O _{длин} (×3)			2,0885		2,0036	2,0770	2,0698

Т а б л и ц а 2

Объемы октаэдров V (Å³) и их степени релаксации λ^V (%) в твердых растворах полторных оксидов со структурой корунда

Состав	AlO ₆	CrO ₆	FeO ₆	Состав	AlO ₆	CrO ₆	FeO ₆
Al ₂ O ₃	V = 9,08			Al _{1,0} Fe _{1,0} O ₃	V = 9,51 λ ^V = 49		V = 10,35
Cr ₂ O ₃		V = 10,27				V = 10,37	λ ^V = 50
Fe ₂ O ₃			V = 10,77	Cr _{1,0} Fe _{1,0} O ₃		V = 10,37	V = 10,67
Al _{1,0} Cr _{1,0} O ₃	V = 9,41 λ ^V = 45	V = 9,94 λ ^V = 45				λ ^V = 60	λ ^V = 60
				(Al _{0,67} Cr _{0,67} Fe _{0,67}) ₂ O ₃	V = 9,57 λ ^V = 49	V = 10,12 λ ^V = 35	V = 10,44 λ ^V = 55

представлены в табл. 2. Степени релаксации объемов октаэдрических позиций были рассчитаны по формуле (2).

Локальная структура твердого раствора MgAl₂O₄—MgCr₂O₄. Для анализа локальной структуры в системе благородная шпинель MgAl₂O₄—магнезиохромит MgCr₂O₄, проведенного в работе [19], была использована P1 сверхъячейка 4×4×4, содержащая 1536 катионов и 2048

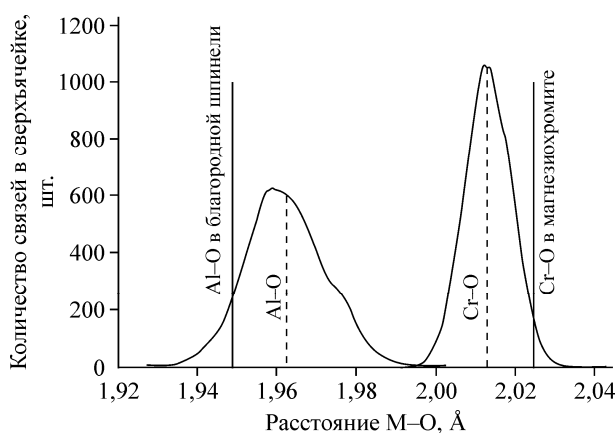


Рис. 8. Частотное распределение связей типа М—О (М = Al, Cr) в твердом растворе MgAl_2O_4 — MgCr_2O_4 [19]. Средние положения пиков Al—О и Cr—О в твердом растворе показаны вертикальными пунктирными линиями

анионов. Для расчетов локальной структуры твердого раствора были сконструированы конфигурации с катионным соотношением 1:7, 1:3, 1:1, 3:1 и 7:1. На рис. 8 представлена гистограмма распределения связей Al(Cr)—О в твердом растворе шпинель—магнезиохромит. Первая координационная сфера катионов

Al(Cr) представляет собой слабоискаженный кислородный октаэдр. Почти во всех случаях в твердом растворе $\text{Mg}(\text{Al}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_2\text{O}_4$ происходит удлинение межатомных расстояний для более мелкого катиона Al и укорочение межатомных расстояний для более крупного катиона Cr по сравнению с соответствующими величинами в чистых компонентах. Однако наличие в смешанном каркасе кристаллической структуры тетраэдров MgO_4 приводит к тому, что из-за взаимного влияния связей для незначительной части AlO_6 октаэдров происходит укорочение межатомных расстояний, а для CrO_6 — удлинение. Тем не менее, как видно из рисунка, средние значения межатомных расстояний в октаэдрах изменяются закономерно.

Используя полученные значения длин связей Cr—О и Al—О, для каждого состава были представлены зависимости длин связей Al—О и Cr—О от состава твердого раствора:

$$R(\text{Al—O}) = 0,0269 \cdot x(\text{Cr}) + R_0(\text{Al—O}), \quad (3)$$

$$R(\text{Cr—O}) = 0,0247 \cdot x(\text{Cr}) + R_0(\text{Cr—O}). \quad (4)$$

Здесь $R_0(\text{Cr—O}) = 2,0006 \text{ \AA}$ является межатомным расстоянием Cr—О для изолированной примеси Cr в структуре благородной шпинели, а $R_0(\text{Al—O}) = 1,9491 \text{ \AA}$ — расстояние Al—О для беспримесной шпинели соответственно. Для приближения виртуального кристалла изменение межатомных расстояний в твердом растворе будет описываться уравнением:

$$R_{\text{cp}}(\text{Al,Cr—O}) = 0,0762 \cdot x(\text{Cr}) + R_0(\text{Al—O}). \quad (5)$$

Степень релаксации межатомных расстояний для катионных позиций $\lambda(\text{Al})$ и $\lambda(\text{Cr})$ при заданном значении $x(\text{Cr})$ определяли согласно (1). Так как изменения межатомных расстояний практически линейны, то величины $\lambda(\text{Al}) = 0,637$ и $\lambda(\text{Cr}) = 0,685$ практически постоянны для любого состава твердого раствора $x(\text{Cr})$. Отметим, что полученные величины хорошо коррелируют с экспериментальными данными по параметру релаксации Cr—О из работы [28], где он был определен из оптических спектров поглощения как $\lambda_{\text{opt}}(\text{Cr}) = 0,69$. Некоторое расхождение $\Delta R \approx 0,03 \text{ \AA}$ в оценках средних расстояний Cr—О в магнезиохромите в экспериментальных работах [28—31] и в теоретическом расчете привело к тому, что рассчитанные значения Cr—О для различных составов систематически выше определенных в [28] величин.

Анализ локальной структуры эквимоллярных твердых растворов на основе хризоберилла. Для твердых растворов на основе хризоберилла анализ локальной структуры проводился в рамках $P1$ сверхъединицы $4 \times 2 \times 2$ структурного типа оливина для эквимоллярного состава бинарной системы BeAl_2O_4 — BeCr_2O_4 с учетом частичного распределения ионов Al и Cr по позициям M1 и M2 [15, 16]. Расчеты проводились для различных катионных соотношений Al:Cr = 1:63, 1:31, 1:15, 3:13, 1:3, 5:11, 3:5, 1:1 (всего 19 составов, из которых 2 — чистые компоненты и 17 — промежуточные). Моделирование показало, что неоднократно наблюдаемое экспериментально [32, 33] предпочтительное вхождение Al в позицию M1, а более крупных атомов Cr (Fe) в позицию M2 сопровождается значительно меньшими структурными деформациями, чем при противоположном варианте упорядочения.

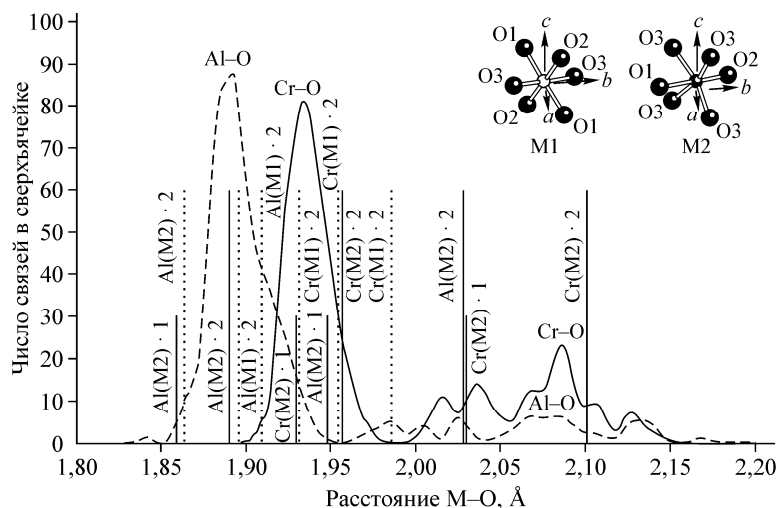


Рис. 9. Частотное распределение связей типа М—О в эквимольном твердом растворе $\text{Be}(\text{Al}_{0,67}\text{Cr}_{0,33})^{\text{M1}}(\text{Al}_{0,33}\text{Cr}_{0,67})^{\text{M2}}\text{O}_4$. Пунктирными вертикальными линиями показаны соответствующие расстояния в чистых оксидах для позиции М1, сплошными — для позиции М2 [4]

На рис. 9 приведена гистограмма расстояний М—О для твердого раствора $\text{Be}(\text{Al}_{0,67}\text{Cr}_{0,33})^{\text{M1}}(\text{Al}_{0,33}\text{Cr}_{0,67})^{\text{M2}}\text{O}_4$. На врезке представлены различия геометрии окружения октаэдров М1 (слева) и М2 (справа). Центросимметричная позиция М1 представлена тремя парами расстояний: $1,86(\times 2)$ (Al—O1), $1,89(\times 2)$ (Al—O2) и $1,91 \text{ \AA}(\times 2)$ (Al—O3). Позиция М2, находящаяся на плоскости симметрии, имеет четыре различных расстояния: $1,86(\times 1)$ (Al—O2), $1,89(\times 2)$ (Al—O3), $1,95(\times 1)$ (Al—O1) и $2,03 \text{ \AA}(\times 2)$ (Al—O3). В эквимольном твердом растворе для расстояний Al—О наблюдается хорошо выраженный пик с максимумом $1,89 \text{ \AA}$ и диффузная область от $1,95$ до $2,15 \text{ \AA}$. Этот пик интерпретируется как суперпозиция трех пар расстояний в М1-октаэдре и трех более коротких расстояний в М2-октаэдре ($1 \times 1,86$ и $2 \times 1,89 \text{ \AA}$). За диффузную область ответственны три более длинных расстояния в М2-октаэдре ($1 \times 1,95$ и $2 \times 2,03 \text{ \AA}$). Отметим, что расстояния Al—О в твердом растворе в целом увеличиваются по сравнению с чистым хризобериллом, при этом М2-позиция испытывает большие искажения. Аналогичная картина наблюдается и для расстояний Cr—О: для них отмечаются хорошо выраженный пик с максимумом $1,93 \text{ \AA}$ и диффузная область от $2,00$ до $2,15 \text{ \AA}$. Расстояния Cr—О в твердом растворе уменьшаются по сравнению с расстояниями в хромовом хризоберилле, при этом М2-октаэдр также является более искажаемым. К сожалению, как видно из рисунка, даже при анализе первой координационной сферы вокруг катионов в этом твердом растворе гистограмма межатомных расстояний является трудноразрешаемой на отдельные пики.

Значительно более разрешимой, чем частотное распределение связей типа М—О, в данном случае является гистограмма объемов MO_6 -октаэдров в сверхъячейке, представленная четырьмя отлично разрешаемыми пиками, отвечающими объемам Al- и Cr-октаэдров в двух различных позициях. Средние значения этих пиков в сравнении с соответствующими объемами в чистых компонентах твердого раствора приведены в табл. 3.

Оценка сдвигаемостей ионов и податливостей катионных и кислородных позиций в сверхъячейке, проведенная по программе Relax, представлена в табл. 4. Из таблицы видно, что более крупная позиция М2 позволяет катионам Al и Cr больше сдвигаться из своих регулярных позиций: значения ω для нее систематически выше, чем для М1. Ионы Cr несколько более сдвигаемы, чем ионы Al, что согласуется с результатами расчета системы корунд—эскалит (см. рис. 4). Сдвигаемость кислородной подрешетки, равная $0,009 \text{ \AA}^2$, сопоставима с соответствующими значениями ω для катионов, тогда как для корундовых твердых растворов ани-

Т а б л и ц а 3

Объемы MO_6 -октаэдров и их релаксация λ^V
в эквимольном твердом растворе $Be(Al_{0,67}Cr_{0,33})^{M1}(Al_{0,33}Cr_{0,67})^{M2}O_4$

Полиэдр	M1 в BeM_2O_4	M1 твердый р-р	M2 в BeM_2O_4	M2 твердый р-р	
	$V, \text{Å}^3$	$V, \text{Å}^3$	$\lambda^V, \%$	$V, \text{Å}^3$	$\lambda^V, \%$
AlO_6	8,877	9,070	40	9,686	62
CrO_6	9,846	9,630	67	10,840	8

Т а б л и ц а 4

Сдвигаемости ионов ω и податливости катионных позиций C_s (%)
в эквимольном твердом растворе $Be(Al_{0,67}Cr_{0,33})^{M1}(Al_{0,33}Cr_{0,67})^{M2}O_4$

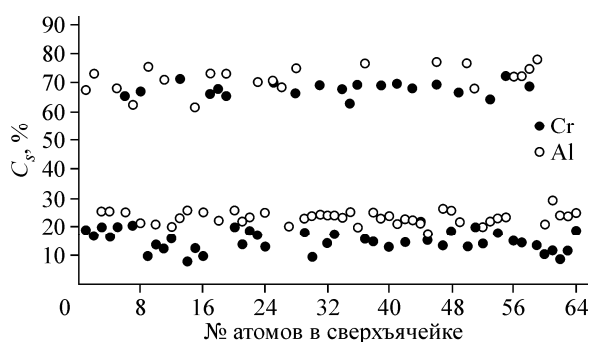
Ион	$\omega, \text{Å}^2$		C_s	
	M1-позиция	M2-позиция	M1-позиция	M2-позиция
Al	0,0083(20)	0,0094(19)	23	72
Cr	0,0093(18)	0,0119(21)	68	15
O	0,0090(24)		—	

онная сдвигаемость примерно в 2 раза выше катионной. Этот факт объясняется наличием в кристаллической структуре хризобериллов более жестких, чем MO_6 -октаэдров, BeO_4 -тетраэдров, которые существенно ограничивают способность атомов кислорода к смещению из своих идеальных позиций. Это вынуждает катионную Al, Cr-подрешетку принимать большее участие в нахождении оптимального взаимного расположения атомов в твердом растворе заданного состава.

На рис. 10 приведены индивидуальные значения податливостей катионов Cr и Al в сверхъячейке. Из рисунка видно, что все атомы в сверхъячейке можно отчетливо разделить на две группы: атомы в "некомфортных" позициях (Al в M2 и Cr в M1) и атомы в "комфортных" позициях (Al в M1 и Cr в M2). "Комфортность" позиции M2 для катионов Cr демонстрируется намного меньшей податливостью: 15 % по сравнению с 68 % в позиции M1. Напротив, для катионов Al уже позиция M1 обеспечивает существенно меньшую податливость, равную 23 % ($C_s(M2) = 72$ %).

Степень релаксации CrO_6 -октаэдра, рассчитанная по расстояниям по формуле (1), равна 85 % для позиции M2 и 32 % для позиции M1, что приводит к среднему значению для всех хромовых октаэдров в сверхъячейке $\lambda = 67$ %. Эта величина несколько меньше, чем для гранатов ($\lambda = 77$ —82 % [34, 35]), но существенно больше, чем в системе корунд—эсколаит ($\lambda = 46$ %). Данный факт является хорошей иллюстрацией известного правила влияния общей структурной единицы (ассистирования) изоморфизма [5].

Атомистическое моделирование локальной структуры твердого раствора гроссуляра—уваровита. Для расчета локальной структуры изоморфной системы гроссуляр—уваровит



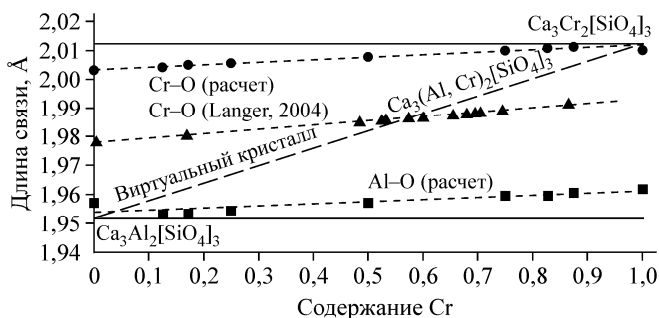
($Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ — $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$) в работе [22] была выбрана P1 сверхъячейка $2 \times 2 \times 4$, содержащая 1024 катиона и 1536 анионов, внутри которой были сконструированы максимально неупорядоченные конфигурации с катионным соотношением 1:7, 1:5, 1:3, 1:1, 3:1, 5:1 и 7:1.

Рис. 10. Индивидуальные значения податливостей катионов Al и Cr в сверхъячейке эквимольного твердого раствора $Be(Al_{0,67}Cr_{0,33})^{M1}(Al_{0,33}Cr_{0,67})^{M2}O_4$ [4]

Рис. 11. Диаграмма изменения длин связи

Al—O и Cr—O в $\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$

(●) рассчитанная длина связи Cr—O в твердом растворе $\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$; (■) рассчитанная длина связи Al—O в твердом растворе $\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$; (▲) оценка длины связи Cr—O в твердом растворе $\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ по спектроскопическим данным [35]



Для всех составов твердого раствора $\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ происходит удлинение межатомных расстояний в октаэдре для более мелкого катиона Al и укорочение межатомных расстояний для более крупного катиона Cr по сравнению с соответствующими величинами в чистых компонентах. Однако наличие в смешанном каркасе кристаллической структуры тетраэдров SiO_4 и скрученных кубов CaO_8 приводит к тому, что из-за взаимного влияния связей для части AlO_6 -октаэдров происходит укорочение межатомных расстояний, а для CrO_6 — удлинение. Тем не менее, средние значения межатомных расстояний в октаэдрах изменяются закономерно.

График изменений расстояний M—O (M = Al, Cr) в зависимости от состава твердого раствора $\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ в сравнении со спектроскопическими значениями для Cr—O [35] представлен на рис. 11. Промежуточные точки определялись усреднением всех соответствующих расстояний в сверхъячейке, а крайние точки — расчетом методом Мотта—Литтлтона в приближении изолированной примеси.

Степень релаксации расстояний в октаэдрах позиций определяли по формуле (1). Из рис. 11 видно, что степени релаксации межатомных расстояний в октаэдрах CrO_6 $\lambda_{\text{Cr—O}} = 0,859$ и AlO_6 $\lambda_{\text{Al—O}} = 0,826$, определяемые углом наклона пунктирных линий на рисунке, очень незначительно зависят от состава твердого раствора; такая практически линейная зависимость изменения межатомных расстояний Al—O и Cr—O может быть описана следующими уравнениями:

$$d(\text{Al—O}) = 0,0097x(\text{Cr}) + 1,9518, \quad (6)$$

$$d(\text{Cr—O}) = 0,0091x(\text{Cr}) + 2,0031. \quad (7)$$

Отметим, что вычисленная величина $\lambda_{\text{Cr—O}}$ хорошо согласуется с ее оценкой (0,82), полученной из измерений оптических спектров в широком ряду составов [35]. Как видно из рисунка, данные обработки оптических спектров также свидетельствуют о постоянной величине параметра релаксации $\lambda_{\text{Cr—O}}$ во всем диапазоне составов.

Кристаллохимические причины, влияющие на степени релаксаций октаэдров CrO_6 в изученных системах. Анализ результатов расчетов, проведенных нами в работах [14, 16, 19, 22], позволил выявить основные факторы, определяющие значение параметра релаксации (на примере значения λ^R октаэдра CrO_6). Рассчитанные значения параметра релаксации λ в изученных системах твердых растворов приведены в табл. 5 и на рис. 12. Карта изолиний построена по 52 значениям атомистических расчетов для Al—Cr изоморфных систем корундов, хризобериллов, шпинелей и гранатов. Отметим, что параметр релаксации может быть также определен из оптических спектров поглощения по формуле (1), используя данные о конкретных расстояниях $d_x^{\text{ЛОК}}(\text{M—O})$:

$$d_x^{\text{ЛОК}}(\text{M—O}) = d_{x=1}(\text{M—O}) \cdot [(10Dq)_{x=1} / (10Dq)_x]^{1/5}. \quad (8)$$

Здесь x — доля компонента в твердом растворе; $10Dq$ — параметр кристаллического поля, определяемый из оптических спектров поглощения для твердых растворов, содержащих M^{3dN} -ионы; $d_x^{\text{ЛОК}}$ — конкретное расстояние M—O для определенного состава x [37, 39, 40]. Значения λ^R октаэдров CrO_6 , полученные таким образом, обозначены на рис. 12 соответствующими значениями.

Как видно из табл. 5 и рис. 12, для различных систем значения λ существенно отличаются. Определяющим фактором для значения $\lambda(\text{CrO}_6)$ является отношение объема изоморфной пози-

Оценки средних величин релаксации λ^R октаэдров CrO₆ в изоморфных системах твердых растворов

Система	λ^R
Ca ₃ (Al,Cr) ₂ [SiO ₄] ₃ гроссуляр—уваровит [22] (атомистическое моделирование)	0,86
Ca ₃ (Al,Cr) ₂ [SiO ₄] ₃ гроссуляр—уваровит [35] (спектроскопические данные)	0,82
Ca ₃ (Al,Cr) ₂ [SiO ₄] ₃ гроссуляр—уваровит [36] (спектроскопические данные)	0,77
Mg ₃ (Al,Cr) ₂ [SiO ₄] ₃ пироп—кноррингит [34] (спектроскопические данные)	0,77
Mg(Al,Cr) ₂ O ₄ шпинель—магнезиохромит [19] (атомистическое моделирование)	0,67
Mg(Al,Cr) ₂ O ₄ шпинель—магнезиохромит [28] (спектроскопические данные)	0,69
Zn(Al,Cr) ₂ O ₄ ганит—цинкохромит [28] (спектроскопические данные)	0,60
Fe(Al _{0,67} Cr _{0,33}) ^{M1} (Al _{0,33} Cr _{0,67}) ^{M2} O ₄ хризоберилл—мариинскит [16] (атомистическое моделирование)	0,67
(Al,Cr) ₂ O ₃ корунд—эсколаит [14] (атомистическое моделирование)	0,45
(Al,Cr) ₂ O ₃ корунд—эсколаит [36] (в матрице корунда) (спектроскопические данные)	0,46
(Al,Cr) ₂ O ₃ корунд—эсколаит [37] (спектроскопические данные)	0,60
(Al,Cr) ₂ O ₃ корунд—эсколаит [38] (спектроскопические данные)	0,47

ции ко всей элементарной ячейке — чем она меньше (больше неизменяемая общая структурная единица), тем больше параметр релаксации (см. рис. 12). Между тем, содержание Cr в твердом растворе слабо влияет на параметр релаксации и в первом приближении можно считать, что расстояния Cr—O меняются линейно с составом. Отметим, что для Ca₃(Al,Cr)₂[SiO₄]₃, Mg(Al,Cr)₂O₄ и (Al,Cr)₂O₃ результаты определения λ различными методами превосходно согласуются между собой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как всякий новый раздел некоторой науки, особенно промежуточный между двумя (или более) другими новыми разделами знания, компьютерное моделирование кристаллических структур и их свойств переживает сейчас период бурного расцвета. Так, новые возможности метода раскрываются при моделировании зависимости многопозиционной кристаллической

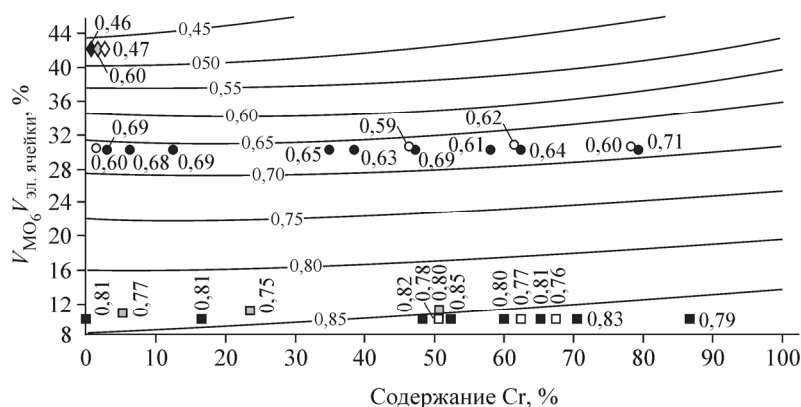


Рис. 12. Зависимость значений λ^R октаэдров Cr—O от состава твердых растворов и от отношения объема MO₆ изоморфной позиции к объему элементарной ячейки.

Квадратами обозначены спектроскопические данные для гранатов: черные — гроссуляр—уваровит [35]; белые — гроссуляр—уваровит [36]; серые — пироп—кноррингит [34]. Кружками показаны спектроскопические данные [28] для шпинелей: черные — шпинель—магнезиохромит, серые — ганит—цинкохромит. Ромбы — спектроскопические данные для корундов: черный — [36]; серый — [37]; белый — [38]

структуры и ее свойств от способа распределения изоморфных компонентов между неэквивалентными позициями, как в случае фторапатита с переменными количествами Са и Sr [3, 41]. Среди других новых применений этих методов, в сочетании с расчетами "из первых принципов", следует указать и на предсказание свойств кристаллического вещества при экстремальных параметрах (высоких температурах и давлениях), часто недостижимых в экспериментальных установках [42]. Новые сведения могут быть получены о дефектах кристаллической структуры и их поведении при изменении условий существования кристалла [43]. Так, сочетание методов атомистического моделирования и молекулярной динамики проливает свет на радиационную стойкость материалов, что жизненно необходимо сейчас для разработки матриц, пригодных для захоронения высокорadioактивных отходов [20, 21]. Одним из безусловно перспективных направлений этих теоретических исследований становится предсказание свойств поверхности кристалла, в частности, поверхностной энергии, которую в большинстве случаев невозможно измерить экспериментально. Этот путь ведет к предсказанию морфологии кристаллов и способов их выращивания [44].

Разработка более реалистичных способов описания межатомных взаимодействий, в том числе, путем включения в модели результатов *ab initio* расчетов, без сомнения, повысит предсказательную способность метода и позволит еще с большим успехом применять его в качестве альтернативы экспериментальных методов исследования кристаллов, а также для интерпретации и анализа данных экспериментальных наблюдений. Не вызывает сомнений, что современные возможности компьютерных (суперкомпьютерных) технологий открывают новое будущее в науках о кристаллах, особенно в тех задачах, которые невозможно или очень сложно решить в экспериментальных, лабораторных или заводских условиях. Только таким путем становится возможным "увидеть" скрытые для современной экспериментальной техники свойства и поведение кристалла в экстремальных условиях и на этой основе перебросить мост к их практическому применению и новым технологиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 12-05-809а и 12-05-983а.

Компьютерные расчеты выполнены на суперкомпьютере СКИФ МГУ "ЧЕБЫШЁВ". В расчетах отдельных систем принимали участие бывшие аспиранты кафедры Н.А. Громалова, Р.А. Талис и А.М. Горяева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шубников А.В. // Зап. Всесоюз. минералог. об-ва. – 1956. – **85**, вып. 1. – С. 108 – 109.
2. Урусов В.С. В сб.: "Структурная кристаллография". – М.: Наука, 1992. – С. 59 – 80.
3. Горяева А.М., Урусов В.С., Еремин Н.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. – 2013. – **68**, № 6. – С. 42 – 52.
4. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов – Москва: ГЕОС, 2012.
5. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. – М.: Наука, 1977.
6. Sidorenko A.F., Babanov Yu.A., Ryazhkin A.V., Shvetsov V.P. // J. Struct. Chem. – 1998. – **39**, N 6. – P. 839 – 843.
7. Voronina E.V., Konygin G.N., Deyev A.N., Kriventsov V.V., Yelsukov E.P. // Cryst. Reports. – 2006. – **51**, N 1. – P. S183 – S191.
8. Pong W.-E., Mayanovic R.A., Bunker B.A., Furdyna J.K., Debska U. // Phys. Rev. – 1990. – **B41**, N 12. – P. 8440 – 8448.
9. Лебедев А.И., Мичурин А.В., Случинская И.А., Демин В.Н., Манро И. // Кристаллография. – 2000. – **45**, № 4. – С. 611 – 616.
10. Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. // Физика и химия стекла. – 2008. – **34**, № 1. – С. 11 – 23.
11. Еремин Н.Н., Гречановский А.Е., Талис Р.А., Урусов В.С. // Сб. научных статей VII Международной заочной научно-практической конф. "Теория и практика современной науки". – М.: Спецкнига, 2012. – **1**. – С. 70 – 80.
12. Урусов В.С., Леоненко Е.В., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. – 2007. – № 2. – С. 58 – 63.

13. Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н. // Кристаллография. – 2008. – **53**, № 6. – С. 1086 – 1095.
14. Еремин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С. // Кристаллография. – 2008. – **53**, № 5. – С. 802 – 810.
15. Громалова Н.А., Горяева А.М., Урусов В.С., Еремин Н.Н. // Сб. материалов V Международного симпозиума "Минеральное разнообразие — исследование и сохранение". – София, Болгария. – 2011. – Вып. 5. – С. 131 – 143.
16. Громалова Н.А., Еремин Н.Н., Урусов В.С. // Физика и химия стекла. – 2011. – **37**, № 3. – С. 293 – 306.
17. Колупаева С.В., Горяева А.М., Еремин Н.Н. // Сб. тез. III Всерос. молодежн. науч. конф. "Минералы: строение, свойства, методы исследования". – Миасс, 2011. – С. 179 – 180.
18. Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Еремин Н.Н., Урусов В.С. // Физика и химия стекла. – 2013. – **39**, № 2. – С. 118 – 133.
19. Еремин Н.Н., Талис Р.А., Гречановский А.Е., Урусов В.С. // Физика и химия стекла. – 2013. – **39**, № 5. – С. 782 – 792.
20. Гречановский А.Е., Еремин Н.Н., Урусов В.С. // Докл. РАН, сер. физическая. – 2013. – **452**, № 2. – С. 154 – 157.
21. Гречановский А.Е., Еремин Н.Н., Урусов В.С. // Физика твердого тела. – 2013. – **55**, № 9. – С. 1813 – 1819.
22. Талис Р.А., Еремин Н.Н., Гречановский А.Е., Урусов В.С. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. – 2013. – № 2. – С. 16 – 21.
23. Urusov V.S. // EMU Notes in Mineralogy. – Budapest: Eötvös Univ. Press, 2001. – **3**. – P. 121 – 153.
24. Dollase W.A. // Phys. Chem. Miner. – 1980. – **6**. – P. 295 – 304.
25. Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. // Science. – 1971. – **172**. – P. 567 – 570.
26. Boyce J.B., Mikkelsen J.C. // Phys. Rev. – 1985. – **B31**, N 10. – P. 6903 – 6905.
27. Hardy J.R. // J. Phys. Chem. Solids. – 1960. – **15**. – P. 39 – 49.
28. Halenius U., Anddreozi G.B., Skogby H. // Am. Mineral. – 2010. – **95**. – P. 456 – 462.
29. Yamanaka T., Takeuchi Y., Tokonami M. // Acta Crystallogr. – 1984. – **B40**. – P. 96 – 102.
30. Sack R.O., Ghiorso M.S. // Am. Mineral. – 1991. – **76**. – P. 827 – 847.
31. O'Neill H.St.C., Dollase W.A. // Phys. Chem. Minerals. – 1994. – **20**. – P. 541 – 555.
32. Rager H., Bakshandeh-Khiri A., Schmetzer K. // N. Jb. Miner. Mh. – 1998. – **12**. – P. 545 – 557.
33. Weber S.-U., Grodzicki M., Lottermoser W., Redhammer G.J., Tippelt G., Ponahlo J., Amthauer G. // Phys. Chem. Miner. – 2007. – **34**. – P. 507 – 515.
34. Taran M.N., Langer K., Abs-Wumbach I., Frost D.J., Platonov A.N. // Phys. Chem. Miner. – 2004. – **31**. – P. 650 – 657.
35. Langer K., Platonov A.N., Matsyuk S.S. // Z. Kristallogr. – 2004. – **219**. – P. 272 – 277.
36. Andrut M., Wildner M., Rudovicz C.Z. // EMU Notes in mineralogy. – 2004. – **6**. – P. 145 – 188.
37. Langer K. // Z. Kristallogr. – 2001. – **216**, N 2. – P. 87 – 91.
38. McClure D.S. // J. Chem. Phys. – 1963. – **38**. – P. 2289 – 2294.
39. Platonov A.N., Urusov V.S., Langer K. // Mineralog. J. (Ukraine). – 2011. – **33**, N 4. – P. 49 – 52.
40. Urusov V.S., Taran M.N. // Phys. Chem. Minerals. – 2012. – **39**. – P. 17 – 25.
41. Goryaeva A.M., Urusov V.S., Eremi N.N. // Europ. J. Mineral. – 2013. – N 6. DOI 10.1127/0935-1221/2013/0025-2338.
42. Oganov A.R. (Ed.) Modern Methods of Crystal Structure Prediction. – Berlin: Wiley-VCH, 2010. – ISBN: 978-3-527-40939-6.
43. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. – М.: ГЕОС, 1997.
44. Громалова Н.А., Еремин Н.Н., Дорохова Г.И., Урусов В.С. // Кристаллография. – 2012. – **57**, № 4. – С. 679 – 686.