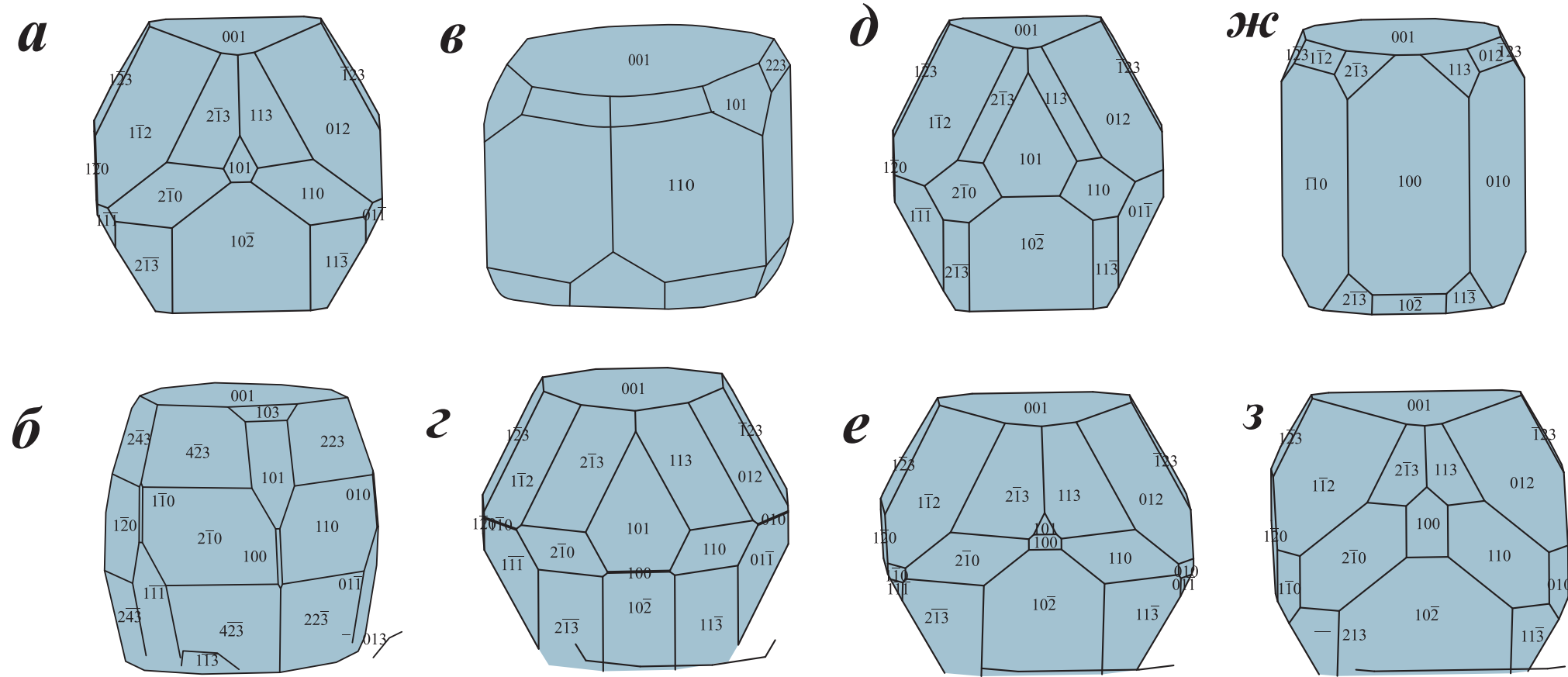


Теоретическое моделирование кристалломорфологии корунда, эсколаита, гематита по данным компьютерных атомистических расчетов



Н.А. Громалова, В.С. Урусов, Н.Н. Еремин
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва
gromalnat@mail.ru, urusov@geo.msu.ru, neremin@geol.msu.ru

Теоретически рассчитанные равновесные габитусы (а, б) кристаллов корунда [настоящая работа] в сравнении с огранкой: (в) природных кристаллов [6], (г) - экспериментальными данными [7], (д) - экспериментальными данными [8], е) - ab initio расчетом в GGA-приближении [11], (ж) в LDA-приближении [10], атомистическим расчетом (ионно-оболочечная модель) [9]



Целью настоящего исследования явилось применение атомистических методов компьютерного моделирования для расчета свойств кристаллических поверхностей и равновесной морфологии природных соединений на основе корунда. Корунд (Al_2O_3) занимает среди минералов второе место по твердости после алмаза, что в сочетании с великолепным цветом привело к большой популярности его разновидностей: рубин и сапфир используются в ювелирном деле, а также в лазерной технике.

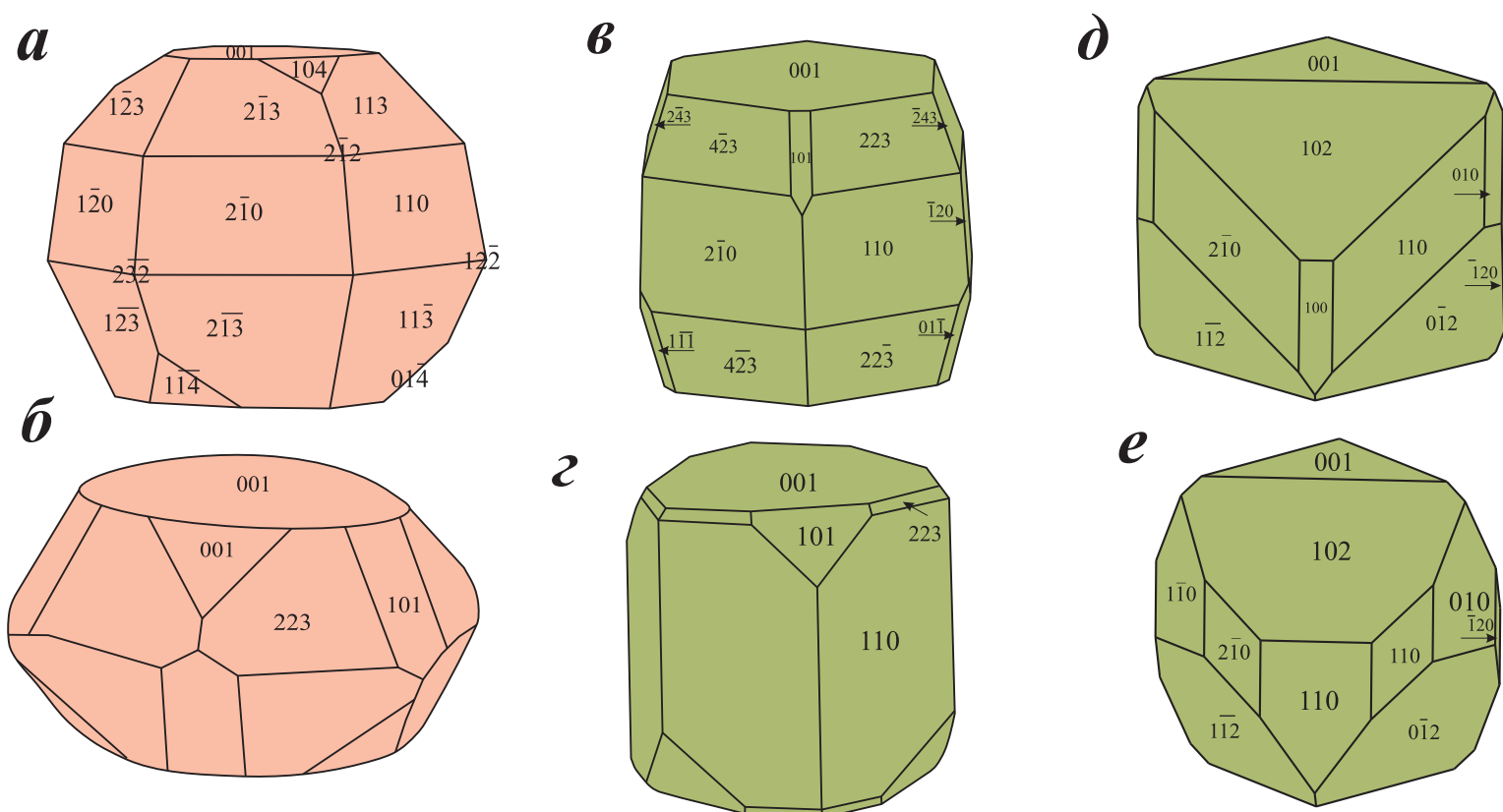
Для построения идеализированного теоретического габитуса кристалла по программе WinSHAPE [1] необходимо иметь информацию об относительных расстояниях от определенной грани до начала координат. В атомистических расчетах кристаллических поверхностей для ее получения используют энергетическую характеристику грани – поверхностную энергию $E_{\text{пов}}$, которая является мерой термодинамической стабильности грани кристалла [2-3]. Стабильные грани кристалла характеризуются малыми положительными величинами $E_{\text{пов}}$ (не больше нескольких Дж/м²). Для определения равновесного габитуса требуется рассчитать энергии всех возможных граней, которые могут принимать участие в огранке. Конечный габитус кристалла формируется на основе известного построения Вульфа, согласно которому в данном случае относительные расстояния от грани до начала координат пропорциональны величинам их поверхностных энергий [2-3].

Частично ионный набор потенциалов межатомного взаимодействия, оптимизированный ранее в работе [4] был использован нами для проведения атомистических расчетов поверхностной энергии различных граней изучаемых кристаллов. Данный набор позволил корректно описать структурные, упругие и термодинамические характеристики корунда Al_2O_3 , эсколаита Cr_2O_3 , гематита Fe_2O_3 и был успешно применен в [4] для моделирования свойств смещения и локальной структуры твердого раствора $(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_3$. Это дало нам основание использовать его и при анализе термодинамически равновесного габитусов полупроводников и сравнения их с реальной огранкой природных образцов. Расчеты поверхностных энергий различных граней для корунда, гематита и эсколаита проводились по программе Metadise [5], на персональном компьютере Р4-3000, ОС Windows XP. Время расчета одной простой формы составляло от 30 минут до 12 часов. Результаты расчета поверхностных энергий различных граней настоящей работы в сравнении с другими теоретическими и экспериментальными подходами приведены в таблицах 1,2. После получения всех интересующих значений $E_{\text{пов}}$ термодинамически-равновесный габитусный ряд для корунда выглядит как {012} - {001} - {110} - {223} - {113} - {101} - {100}, габитусный ряд для гематита: {001} - {110} - {113} - {223} - {104} - {212}, для эсколаита: {001} - {110} - {223} - {101} - {100}.

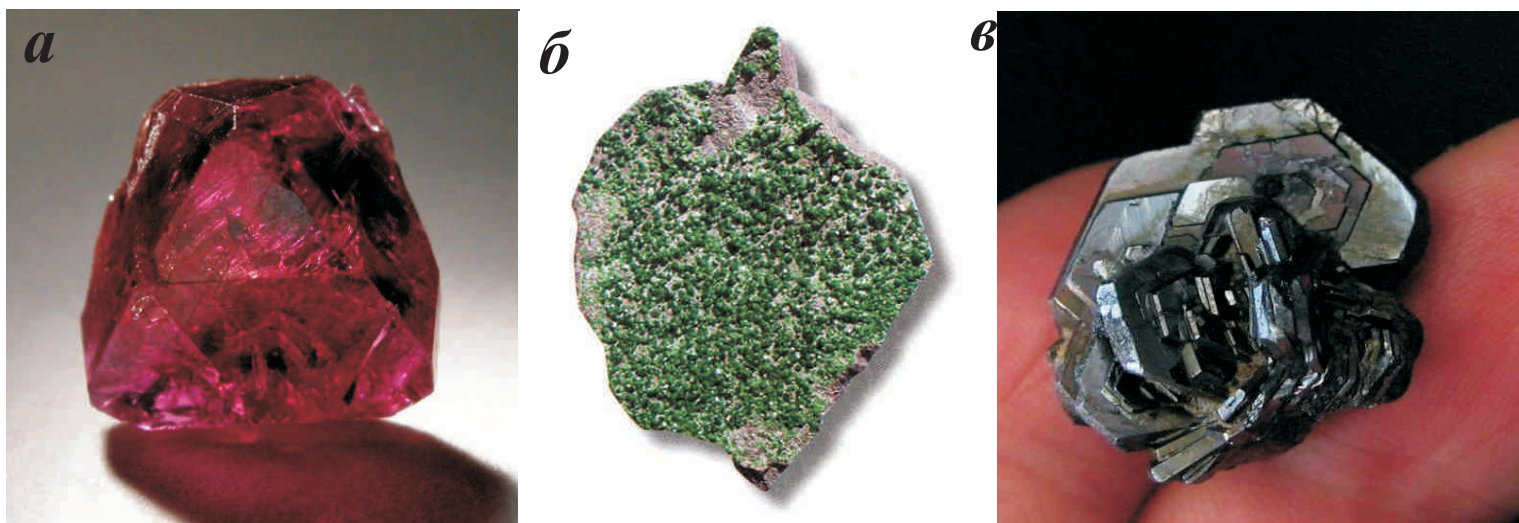
Визуализация равновесных габитусов кристаллов корунда в сравнении с огранкой природных кристаллов из [6], других экспериментальных данных [7-8], а также результатами других атомистических расчетов (ионно-оболочечная модель) [9] и ab-initio расчетов в LDA [10] и GGA [11] приближении представлена на рис 1. Основное различие между экспериментальными кристаллами и рассчитанными состоит в оценке поверхностной энергии грани {101} (при этом, нужно отметить, что $E_{\text{пов}}$ отн. наиболее близко к экспериментальному при выбранной в настоящей работе потенциальной модели). Сравнение равновесных габитусов эсколаита и гематита с их природными аналогами [6] и теоретически рассчитанными кристаллами по [12-13] представлены на рис.2. Поверхностная энергия является исключительно чувствительным параметром для оценки равновесного габитуса кристалла, и даже ее малое изменение существенно изменяет его облик. Тем не менее, например, морфологическая значимость грани {001} практически одинакова для природного [6] и теоретического (настоящая работа) корунда и эсколаита. Как видно из рисунка 2 облик и габитус равновесного кристалла эсколаита близок к его природному аналогу. Однако, несмотря на тенденции сходства морфологии природных и теоретически рассчитанных кристаллов, проведенный анализ габитусов показал, что в ряду изученных кристаллов морфологически происходит его изменение от природного кристалла к кристаллу теоретическому. Так, грань {110}, морфологически более значима для кристаллов природного [6] эсколаита и корунда, в отличие от всех теоретически рассчитанных образцов. В огранке же гематита наблюдается обратная закономерность - {110} является значимой для равновесного кристалла (рис.2). Очевидно, что в природных образцах большую роль играют именно примеси. Как было показано в нашем предыдущем исследовании [3,14], именно они являются ответственными за окончательный внешний вид кристаллов. Благодарности. Авторы благодарны профессору Stephen Parker (University of Bath) за ценные советы и консультации при работе с программой. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проекты № 14-05-31385, 12-05-00809а.

Литература
[1] <http://www.shapesoftware.com>
[2] Урусов В.С., Еремин Н.Н. (2012) Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов ГЕОС Москва: 448. ISBN: 978-5-89118-581-0
[3] Громалова Н.А., Еремин Н.Н., Дорохова Г.И., Урусов В.С. (2012) Морфология синтетических кристаллов хризоберилла и александрита: анализ экспериментальных данных и теоретическое моделирование//Кристаллография, т. 57, № 4: 679-686
[4] Eremine NN, Talis RA, Urusov VS (2008) Computer modeling of the local structure, mixing properties, and stability of binary oxide solid solutions with corundum structure. Crystallography Reports 53 №5: 755-763. DOI: 10.1134/S1063774508050052
[5] Watson G., Kelsey E.T., de Leeuw N.H. et al. (1996) J. Chem. Soc. Faraday Trans. V.92: 433
[6] Минералы. Справочник. (1972). Т. 2. Вып. 3: 676.
[7] Choi J.H., Kim D.Y., Hockey B.J. J.Am.Ceram.Soc. (1997) 80. P. 62
[8] Kitayama M, Glaeser A.M. J.Am.Ceram.Soc. (2002). 85. P.611
[9] De Leeuw N.H., Parker S.C. J.Am.Ceram.Soc. (1999) 82. P. 3209
[10] Manassidis I., Gillian M.J. J. Am. Ceram. Soc. (1994) 77. P. 335
[11] Marmier A., Parker S. Ab initio morphology and surface thermodynamics of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Phys. Rev. (2004) B 69, 115409 P.1-9
[12] Lawrence P.J. Parker S.C. Computer simulation studies of perfect and defective surfaces in Cr_2O_3 /J. Am. Ceram. Soc. (1988) 71 (8). C-389-C-391
[13] De Leeuw N.H., Harris D.J., Lawrence P.J., Parker S.C. (1999) Atomistic simulation of mineral surfaces and interfaces//in book Wright K., Catlow R. Microscopic Properties and processes in minerals. P.629-653
[14] Громалова Н.А., Урусов В.С. (2011). Хризоберилл и его ювелирная разновидность – александрит. Раствор-расплавная кристаллизация и комплексное изучение состава, морфологии и свойств природных и синтетических кристаллов. Lambert Academic Publishing. ISBN 978-3-8433-2169-3: 262.

Теоретически рассчитанные равновесные габитусы (а,в-настоящая работа; д-[12], е- [13]) кристаллов в сравнении с природной огранкой [6]: гематит (а-б) и эсколаит (в-е)



Кристаллы природного корунда (рубина) (а), эсколаита (б), гематита (в)



Результаты расчета поверхностной энергии корунда в сравнении с другими экспериментальными и теоретическими оценками

Символы грани {hkl}	Поверхностная энергия $E_{\text{пов}}$, Дж/м ² и $E_{\text{отн.}} = E_{\text{пов}}/E_{001}$ корунда Al_2O_3					
	Настоящая работа	Эксперимент (Kitayama, Glaeser, 2002)	Ab initio (GGA) (Marmier, Parker, 2004)	Ab initio (LDA) (Manassidis, Gillian, 1994)	Атом.расч. (ионно-оболоч.) (De Leeuw, Parker, 1999)	Эксперимент (Choi et al, 1997)
012	1.85 (0.90)	(0.85)	2.04 (1.03)	1.97 (1.12)	2.38(0.99)	(1.05)
001	2.06 (1.00)	(1.00)	1.98 (1.00)	1.76 (1.00)	2.42 (1.00)	(1.00)
113	2.13 (1.03)	(0.96)	2.25 (1.13)		2.84 (1.18)	(1.06)
110	2.13 (1.04)	(0.97)	2.34 (1.18)	1.86 (1.06)	2.67 (1.11)	(1.12)
223	2.26 (1.10)		2.77 (1.40)		3.07 (1.27)	
101	2.36 (1.15)	(0.95)	2.57 (1.30)	2.55 (1.45)	3.18 (1.32)	(1.07)
100	2.45 (1.19)	(1.01)	2.56 (1.29)	1.40 (0.80)	2.86 (1.19)	(1.16)
010	2.45 (1.19)					
112	2.59 (1.26)					
103	2.64 (1.28)					
111	2.65 (1.29)					
102	2.89 (1.41)					
221	2.98 (1.45)					
104	не проявл.					
212	не проявл.					
116	не проявл.					
214	не проявл.					

Результаты расчета поверхностной энергии гематита и эсколаита

Символы грани {hkl}	Поверхностная энергия $E_{\text{пов}}$, Дж/м ² и $E_{\text{отн.}} = E_{\text{пов}}/E_{001}$			
	гематит Fe_2O_3	эсколаит Cr_2O_3	эсколаит Cr_2O_3	эсколаит Cr_2O_3
	(настоящая работа)		(Lawrence, Parker, 1988)	(De Leew et al.,1999)
001	1.45 (1.00)	1.40 (1.00)	1.61 (1.00)	2.21 (1.10)
110	1.46 (1.01)	1.46 (1.04)	1.90 (1.18)	2.35 (1.17)
223	1.60 (1.11)	1.57 (1.12)		
101	1.77 (1.22)	1.74 (1.24)	2.05 (1.27)	2.72 (1.35)
100	1.78 (1.23)	1.77 (1.26)	2.10 (1.30)	2.27 (1.13)
010	1.78 (1.23)	1.77 (1.26)		
112	1.81 (1.26)	не проявл.		
103	не проявл.	не проявл.		
111	2.17 (1.34)	1.91 (1.36)		
102	не проявл.	2.13 (1.51)	1.70 (1.06)	2.01 (1.00)
221	2.17 (1.50)	не проявл.		
104	1.66 (1.15)	не проявл.		
212	1.66 (1.15)	1.82 (1.29)		
116	не проявл.	2.53 (1.80)		
113	1.52 (1.05)	1.74 (1.24)		
214	не проявл.	1.45 (1.03)		