

УДК 542.8

Кутолин С. А., Тищенко В. П., Котюков В. И.,
Котлевская Н. Л.**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ
В ШПИНЕЛЯХ КАК ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
КОМПОНЕНТОВ**

Использование в качестве формы химического сродства не термодинамических величин, а сведений об электронном строении элементов в конденсированном состоянии позволяет предсказывать возможность образования соединений искомого состава [1], возможность протекания реакции синтеза и механизм реакции в твердой фазе [2], тип образуемой кристаллической структуры [3, 4], тип и энергетику дефектообразования [5], а также каталитические свойства исследуемых систем [6]. Поэтому представлялось заманчивым использовать метод компьютерного эксперимента для моделирования явления разупорядочения в шпинелях как функции электронного строения компонентов. В работе [7] решали задачу о распределении катионов в шпинелях методом потенциальных функций, но, видимо, не нашли сравнительно простых решающих правил, устанавливающих в явном виде связь между разупорядочением в шпинелях и собственно электронным строением компонентов в конденсированном состоянии.

В качестве эмпирического материала для постановки компьютерного эксперимента использовали литературные сведения о распределении катионов по тетраэдрическим *A*-положениям (нормальная шпинель *f*N) и октаэдрическим *B*-положениям (обращенная шпинель *f*O), а также о промежуточных распределениях катионов (шпинель *f*П), приведенные в [8, 9] для различных оксошпинелей состава AB_2O_4 с распределением катионов в форме нормальной (Н) и обращенной (О) шпинели соответственно: $A_n(B_b)_2O_4$ и $B_nB_bA_bO_4$. На основании сведений о принадлежности шпинелей, отвечающих Н-, О-, П-структурам, методом регрессионно-дискриминантного анализа на ЭВМ ЕС-1022 отыскивали в явном виде функции, отвечающие структурным превращениям шпинелей Н-О, Н-П и О-П: $Y_{Н-О}$, $Y_{Н-П}$, $Y_{О-П}$. В качестве аргументов для моделирования соответствующих функций *Y* в явном виде использовали сведения об энергии электронов валентной полосы элементов в конденсированном состоянии, задаваемые полиномами Чебышева, коэффициенты которых x_i отражают изменение энергии соответствующей полосы *s*-, d_0 -, d_1 -, d_2 -электронов (0,1,2-значения магнитных квантовых чисел в зависимости от величины квазиимпульса *k*). Тем самым для элементов шпинели А и В, каждый из которых описывается 13 коэффициентами (с x_1 по x_{12} — электронные уровни и x_{13} — энергия Ферми для элементов А шпинели; с x_{14} по x_{23} — электронные уровни и x_{24} — энергия Ферми для элементов В шпинели), в общем случае имели в качестве аргументов 26 коэффициентов полиномов Чебышева, значения которых приведены в [10].

На примере не менее чем 130 шпинелей с различным распределением структур в системе методом компьютерного эксперимента получены решающие правила с максимальной ошибкой не более 20–25 отн.%, позволяющие предсказывать превращения в шпинелях: нормальная — обращенная; нормальная — промежуточная; обращенная — промежуточная структуры.

При этом оказалось, что не все 26 коэффициентов, а только некоторые (которые поэтому можно назвать «информативными») необходимы и до-

Значения «информативных аргументов» коэффициентов Чебышева x_i для элементов А, В шпинели AB_2O_4

Элемент	$x_1(x_{14})$	$x_2(x_{12})$	$x_3(x_{16})$	$x_4(x_{18})$	$x_{11}(x_{24})$	$x_{12}(x_{25})$	$x_{13}(x_{26})$
Mg	-0,172	0,0333	-0,009	0,000	0,000	0,000	-0,27
Al	-0,301	0,057	-0,014	-0,001	0,000	0,000	-0,68
Ga	-0,506	0,092	-0,021	-0,004	0,000	0,000	-7,48
Ti	-0,091	0,018	-0,005	0,002	-0,013	0,001	2,58
Zr	-0,120	0,023	-0,006	0,000	0,002	-0,001	0,28
V	-0,134	0,025	-0,006	0,001	-0,001	-0,001	2,04
Nb	-0,162	0,030	-0,007	-0,001	0,014	-0,004	-0,54
Cr	-0,248	0,047	-0,011	-0,001	0,011	-0,004	-0,68
Mn	-0,311	0,058	-0,014	-0,003	0,016	-0,004	-10,60
Fe	-0,404	0,074	-0,018	-0,007	0,036	-0,009	-2,45
Co	-0,499	0,091	-0,021	-0,011	0,057	-0,013	-5,17
Ni	-0,587	0,106	-0,024	-0,016	0,082	-0,018	-9,25
Cu	-0,675	0,120	-0,027	-0,022	0,111	-0,025	-11,42
Zn	-0,496	0,092	-0,022	0,000	0,000	0,000	-8,43
Cd	-0,436	0,078	-0,018	-0,015	0,072	-0,016	-10,88
La	0,119	-0,018	0,003	-0,002	0,008	-0,002	-0,14
Eu	-0,133	0,025	-0,006	-0,001	0,004	-0,001	-1,77
Sn	-0,354	0,064	-0,015	-0,002	0,000	0,000	-1,90
Rh	-0,402	0,073	0,017	-0,009	0,053	-0,013	-2,31

статочны для предсказания соответствующих распределений катионов в шпинели. Наиболее простое решающее правило получено для распределения катионов при переходе Н — О

$$Y_{Н-О} = 0,03x_{13} - 0,20x_{26} - 10,01x_{19} + 1,67 \quad (1)$$

При $Y_{Н-О} \leq 1,55$ имеет место нормальное распределение катионов в шпинели, если $Y_{Н-О} \geq 1,55$ — обращенное. Из соотношения (1) однозначно следует, что превращение в системе нормальная — обращенная шпинель по существу определяется только величинами энергий Ферми соответствующих элементов А и В, влияющих с точностью до знака на принадлежность к структурному типу, а также квадратичным изменением энергии d_0 — валентной полосы элемента В шпинели при значении квазимпульса $k > 4$. Положительные значения энергии Ферми элемента В (табл. 1) приводят преимущественно к образованию Н-шпинелей (например, хромиты, ванадаты железа, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, марганца, олова), отрицательные значения — к образованию О-шпинелей (например, ферриты и кобальтиты титана, ванадия, хрома, железа, кобальта, никеля, меди). Однако встречаются и противоречия с экспериментом (например, феррит и кобальтит цинка и кадмия), которые рассматриваются как нормальные шпинели, но прогнозируются как обращенные.

Несколько более сложные для интерпретации правила получены для распределений катионов элементов А, В в шпинелях при переходах нормальная — промежуточная, обращенная — промежуточная шпинели:

$$Y_{О-Н} = -0,11x_{13} + 13,81x_{12} - 24,50x_{16} + 15,54x_{19} + 46,6x_{25} + 1,7 \quad (2)$$

При $Y_{О-Н} \leq 2,55$ имеет место обращенная шпинель, а при $Y_{О-Н} > 2,55$ — шпинель с промежуточным распределением катионов

$$Y_{Н-Н} = 0,03x_{13} - 0,33x_{26} + 44,28x_3 - 13,13x_6 - 40,46x_{16} - 4,97x_{24} + 38,24x_{25} + 1,91 \quad (3)$$

При $Y_{Н-Н} \leq 1,35$ имеет место нормальная шпинель, а при $Y_{Н-Н} > 1,35$ — шпинель с промежуточным распределением катионов.

Интересен тот факт, что в уравнении (3) значения коэффициентов, характеризующих влияние энергий Ферми элементов А, В, близки к соответствующим значениям коэффициентов в уравнении (1), а помимо d -электронов элементов А, В (x_6 , x_{24} , x_{25}) на образование шпинели с промежуточным распределением катионов влияют s -электроны (x_3 , x_{16}). По-

Прогноз распределения элементов А, В в соединениях со структурой шпинели AB_2O_4 и сопоставление с литературными данными [7-9]

А	В				
	Al	V	Cr	Fe	Co
Mg	O *	H	H	П	-
Se	П	H	H		
Ti	П		H	O	O
V	П		H	O	O
Cr	П	H	H	O	O
Mn	H *	H	H	П	П
Fe	П	H	H	O	O
Co	П *	H	H	O	O
Ni	H *	H	H	H *	O
Cu	H *	H	П	H *	
Zn	П	H	H	H	O *
Cd	H	H	H	H	O *

Примечание. Противоречие с литературными данными [7-9] — *; пустые места — отсутствие соединений состава AB_2O_4 типа шпинели; относительная ошибка прогноза 16,6%.

Таблица 3

Результаты расчета энергии стабилизации кристаллического поля (кДж/моль) для некоторых элементов переходных металлов и тетраэдрически и октаэдрически расположенных пустотатх и сравнение их с данными [8]

Элемент	$-E_{\text{окт}}$	$-E_{\text{тетр}}^*$	$E_{\text{окт}} - E_{\text{тетр}}$, эВ **
Fe	129,9	61,5/33,4	0,75
Co	111,7	52,1/62,3	0,61
Ni	83,7	39,0/35,9	0,46
Cu	67,8	28,8/27,6	0,40
Ti	161,5	80,6/64,4	0,84
V	158,2	78,4/106,7	0,83
Cr	150,7	73,7/66,9	0,80
Mn	75,6	48,3/44,3	0,28

*В числителе приведены расчетные данные, в знаменателе — интервал значений, встречающихся в литературе для ионов в двух- и трехвалентном состояниях.

** Разница энергий стабилизации от 0,28 до 0,75 эВ лежит в интервале значений, приведенных в [8]: 0,17—1,63 эВ.

этому отрицательные значения энергии Ферми для элементов В вызывают преимущественно образование шпинелей с промежуточным распределением катионов, например алюминаты и манганиты переходных металлов.

Уравнение (2) по входящим в него «информативным» параметрам занимает как бы промежуточное положение. В этом уравнении присутствует часть значащих коэффициентов, характерных как для уравнения (1), так и для уравнения (3), но не обнаруживается влияния s -электронов элементов А и энергии Ферми элементов В шпинели. Основной вклад в образовании шпинели с промежуточным распределением катионов дают элементы А, обладающие наибольшим отрицательным значением энергии Ферми, что и наблюдается для алюминатов марганца, кобальта, никели, меди, галлатов марганца, кобальта и меди. Расчетные значения U_{0-p} , U_{n-p} , близкие к критическим для переходов, могут быть отнесены к шпинелям, которым соответствует распределение катионов по двум системам признаков — соответственно ОН и НП. Количественные значения величин U могут служить указанием на предпочтительность того или иного распределения катионов.

В табл. 1 и 2 приведены значения «информативных» коэффициентов Чебышева для полученных решающих правил (1)–(3), а также результаты расчета явления разупорядочения в шпинелях состава AB_2O_4 .

Аналогичным методом получили уравнения (4)–(5), связывающие

энергию стабилизации кристаллического поля для некоторых ионов переходных металлов в тетраэдрически и октаэдрически расположенных пустотах с электронным строением и энергией Ферми переходного металла

$$-E_{\text{тетр}} = 4,18[0,55x_{13} + 218,94x_6 - 0,79x_1 + 17,57] \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

$$-E_{\text{окт}} = 4,18[1,6x_{13} + 122,93x_6 + 28,72x_2 + 33,74] \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) следует, что энергия стабилизации кристаллического поля в тетраэдрически и октаэдрически расположенных пустотах по существу определяется одними и теми же значениями «информационных» коэффициентов, т. е. энергией Ферми (x_{13}), квадратичным изменением энергии d_0 -электронов при значении квазимпульса $k > 1$ для элементов переходных металлов и лишь различным вкладом энергии s -электронов при значении квазимпульса соответственно $k=0$ и 1. Вообще же значения энергии стабилизации кристаллического поля в тетраэдрически расположенных пустотах, удовлетворительно коррелирующие с экспериментальными данными (табл. 3), значительно меньше величин энергии стабилизации кристаллического поля в октаэдрически расположенных пустотах, что и благоприятствует захвату октаэдрически расположенных пустот ионами переходных металлов. Более того, близким сходством в моделируемом механизме формирования энергии стабилизации кристаллического поля для ионов переходных металлов в тетраэдрически и октаэдрически расположенных пустотах можно объяснить явление периодического превращения в ИК спектре окта-тетраэдрических полос связи, например Nb—O [11], которое в поли tantaloniобатах лития-цинка было интерпретировано как наличие дефектов в анионной подрешетке соединения [12] и описано в рамках теории поляронов малого радиуса.

ВЫВОДЫ

Методом компьютерного моделирования впервые получены в явном виде решающие правила, позволяющие на основании сведений об электронном строении элементов подрешетки металлов А, В в конденсированном состоянии прогнозировать тетра- и октаэдрическое распределение катионов в шпинелях AB_2O_4 .

С помощью компьютерного эксперимента найдены правила для расчета энергии стабилизации кристаллического поля для некоторых элементов переходных металлов в тетраэдрически и октаэдрически расположенных пустотах по электронному строению компонентов А, В.

Нормальное, обращенное, промежуточное распределения катионов в шпинелях, а также величина энергии стабилизации кристаллического поля для переходных металлов в тетраэдрически и октаэдрически расположенных пустотах преимущественно определяются величиной энергии Ферми и s -, d -состояниями электронных уровней элементов А, В в шпинелях.

Литература

1. Куголин С. А., Котюков В. И. Функция химического родства и прогнозирование бинарных составов и свойств редкоземельных соединений на ЭВМ.— Журн. физ. химии, 1978, т. 52, № 4, с. 918.
2. Куголин С. А., Котюков В. И., Комарова С. П. Прогнозирование на ЭВМ направления реакции синтеза и механизма твердофазных процессов как функции электронного строения компонентов и их состава.— Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 9, с. 2417.
3. Куголин С. А., Котюков В. И. Прогнозирование на ЭВМ типа кристаллической структуры бинарных тугоплавких соединений на основании состава и электронного строения их компонентов.— Журн. физ. химии, 1979, т. 53, № 10, с. 2446.
4. Куголин С. А., Котюков В. И., Яковлев С. И. Распознавание на ЭВМ типа кристаллической структуры халькогенидов редкоземельных элементов как функции электронного строения и состава компонентов.— Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1980, т. 16, № 6, с. 997.
5. Куголин С. А., Комарова С. П., Фролов Ю. А. Прогнозирование на ЭВМ типа дефектов, их концентрации и энергетики дефектообразования несовершенных кристаллов тугоплавких соединений как функции электронного строения и состава компонентов.— Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 4, с. 996.

6. *Куголин С. А., Фролов Ю. А.* Прогнозирование на ЭВМ критерия каталитической активности разложения перекиси водорода как функции электронного строения элементов.— Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 4, с. 1003.
7. *Таланов В. М., Фролова Л. А.* Прогноз распределения катионов в шпинелях методом потенциальных функций.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1982, т. 18, № 8, с. 1380.
8. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969, с. 524.
9. *Бляссе Ж.* Кристаллохимия феррошпинелей. М.: Metallurgia, 1968.
10. *Куголин С. А., Чернобровкин Д. И.* Пленочное материаловедение редкоземельных соединений. М.: Metallurgia, 1981, с. 161.
11. *Куголин С. А.* Периодические свойства ИК-спектроскопических полос поглощения метанобатов щелочных металлов.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1969, т. 5, № 6, с. 1082.
12. *Куголин С. А., Комарова С. Н., Капустин П. В., Колбасов И. Е.* Исследование физико-химических свойств танталонобатов лития — цинка.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 11, с. 2075.

Новосибирский институт инженеров
железнодорожного транспорта

Поступила в редакцию
22.V.1985