

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ МЕТАЛЛ-ЛИГАНД И ЭФФЕКТЫ НЕСТАТИСТИЧЕСКОГО КАТИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ХРОМШПИНЕЛИДАХ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ)

Ю.В.Щапова, С.Л.Вотьяков*, Э.И.Юрьева**, А.Л.Ивановский

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

*Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург

**Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-05-64499)

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/term23

При стандартных расчетах кристаллохимических формул минералов, являющихся основой для многих петрологических и геохимических построений, основным является предположение об ионном характере связи металл-лиганд, что носит в значительной степени модельный характер. Отсутствие альтернативного подхода и конкретных расчетных и экспериментальных данных по степени ковалентности химической связи в минералах приводит к появлению внутренне противоречивых результатов. В настоящей работе на примере минералов ряда хромшпинелида ($Mg_x, Fe_{IV(1-x)}(Cr, Al, Fe_{VI})_2O_4$ ($x=0 \div 1$)) нормальной структуры [1] исследованы особенности электронного строения и химической связи ионов железа в этой кристаллической матрице с возможными отклонениями распределения катионов по тетраэдрическим позициям от равновероятного. Минерал выбран в качестве объекта исследования в связи с его широким использованием в оксидометрах [1] для количественных оценок окислительно-восстановительного состояния верхней мантии. Однако использование стехиометрической модели состава хромшпинелида, основанной на ионном характере связи, приводит к погрешности в три-четыре порядка при оценке летучести кислорода. Нами выполнено квантово-химическое моделирование электронной структуры хромшпинелидов неэмпирическим кластерным методом X_α -дискретного варьирования; детали расчетной процедуры описаны в [2-4]. Образцы переменного состава моделировали фрагментами структуры, содержащими центральный железо-кислородный октаэдр $Fe_{VI}O_6$ (или октаэдры $Cr_{VI}O_6$ или $Al_{VI}O_6$) в окружении шести тетраэдров $Mg_{IV}O_4$ и $Fe_{IV}O_4$, изменения железистости минерала ($x=0 \div 1$) задавали числом катионов Mg_{IV} и Fe_{IV} . С целью упрощения расчетов влияние катионов Fe_{VI} , Cr_{VI} и Al_{VI} , соседствующих в реальной структуре с центральным октаэдром, не рассматривалось. Адекватность структурных моделей оценивали на основе сопоставления рассчитанных и экспериментальных параметров спектров ЯГР образцов.

Проведенные расчеты хорошо воспроизводят основные особенности электронного строения сложных оксидов железа, включая относительное расположение в спектре $Fe_{VI}3d$ и $O2s,2p$ валентных уровней, расщепление $3d$ -уровней в

кристаллическом поле и их спиновую поляризацию [2]. Для всех исследованных составов обнаружено частичное перекрывание по энергии валентных состояний кислорода и железа, а также заметная степень их ковалентного смешивания. Величины заселенностей перекрывания орбиталей $Fe_{VI}3d,4s,4p$ и $O2s,2p$, которые могут использоваться в качестве характеристики степени ковалентности, для всех кластеров имеют ненулевые значения, причем наибольший ковалентный эффект наблюдается для $O2p$ - и $Fe_{VI}3d,4s$ -орбиталей. Расчеты показали, что связь металл-лиганд является более ионной для кислорода в координации $Fe_{VI}-O-Mg_{IV}$ по сравнению с кислородом $Fe_{VI}-O-Fe_{IV}$. Обнаружено, что степень ионности этих связей увеличивается при замещениях Fe_{IV} на Mg_{IV} в тетраэдрических позициях структуры окружения иона Fe_{VI} .

Полученные в расчетах с использованием методики [5] величины Q эффективных зарядов ионов Fe_{VI} (+1.64÷1.76), Mg_{IV} (+1.22), Fe_{IV} (+1.00), Cr_{VI} (+1.80), Al_{VI} (+2.17) и кислорода (-1.17 ÷ -1.47) заметно отличаются от используемых обычно в кристаллохимии минералов целочисленных значений. Обнаружено, что заряды ионов кислорода существенно изменяются в зависимости от ближайшего катионного окружения. Наиболее высокий заряд несут ионы кислорода в координации $Al_{VI}-O-Mg_{IV}$, наименьший – в координации $Fe_{VI}-O-Fe_{IV}$, что подтверждает заключение о более ковалентном характере связи во втором случае. С уменьшением железистости образцов (с ростом параметра x) эффективный заряд ионов Fe_{VI} увеличивается, а рост степени ионности связи $Fe_{VI}-O-Mg_{IV}$ находит отражение в увеличении эффективного заряда указанного типа кислорода.

На основе полученных эффективных зарядов и данных химического анализа и ЯГР состава проб нами проведены расчеты положительного и отрицательного зарядов катионной и анионной подрешеток образцов [3]. Получено, что в рамках сделанных предположений о нормальном распределении катионов и стехиометрии по кислороду условие электронейтральности решетки может быть выполнено только при существовании в образцах предпочтительных координаций ионов

кислорода, повышающих отрицательный заряд анионной подрешетки. Это условие означает отклонение катионного распределения в структуре шпинели от равновероятного и образование катионных ассоциатов. Изучение серии проб хромшпинелидов из ультрамафитов Урала показало, что наиболее значимо неомогенность выражена в высокожелезистых образцах, что качественно согласуется с экспериментальными микрорентгеноспектральными данными, согласно которым для высокожелезистых хромитов характерна неоднородность в распределении железа и магния в пределах зерен.

Несимметричное распределение электронной плотности 3d-орбиталей ионов Fe_{VI} и зарядовая неэквивалентность ближайших атомов кислорода приводят к формированию близких по порядку величины электронного и решеточного вкладов в градиент электрического поля на ядре железа и величину квадрупольного расщепления (QS) спектров ЯГР [4]. Согласно расчетам, зависимость QS от состава образцов неаддитивна, и максимальные результирующие значения QS ($0.3 \div 0.5$ мм/с) достигаются для ионов железа Fe_{VI} , локальное окружение которых соответствует параметру $x=0.17 \div 0.33$. Можно предполагать, что наблюдаемая экспериментально тенденция роста QS с уменьшением железистости образцов [1] связана с образованием катионных ассоциатов подобного состава в области промежуточных концентраций железа. В то же время, на формирование градиента электрического поля на ядре железа должны оказывать большое влияние такие локальные структурные факторы, как искажения железо-кислородных октаэдров, наличие вакансий и т.п., поэтому вопрос интерпретации параметров ЯГР требует дальнейшего изучения.

Таким образом, химическая связь металл-лиганд в хромшпинелидах обладает значительной долей ковалентности, определяемой локальным окружением кислородного октаэдра. Кристаллохимическое описание образцов с учетом особен-

ностей их электронного строения и химической связи требует допущения об отклонении катионного распределения от равновероятного и образовании катионных ассоциатов. Предположение о нестатистическом катионном распределении согласуется с результатами экспериментального и теоретического анализа спектров ЯГР.

1. Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Уймин С.Г., Борисов Д.Р., Быков В.Н. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы окситермометрии хромитоносных ультрамафитов Урала. Екатеринбург: Наука, 1996. 136 с.
2. Блинов Д.С., Щапова Ю.В., Юрьева Э.И., Рыжков М.В., Ивановский А.Л., Вотяков С.Л. Влияние состава и структуры второй координационной сферы на электронное строение и параметры спектров ЯГР ионов Fe^{3+} в сложных оксидах / Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвуз. сб. научн. тр. Екатеринбург: УГТУ, 1999. Вып.2. С.34-41.
3. Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Чашухин И.С., Юрьева Э.И., Рыжков М.В., Ивановский А.Л. О степени ковалентности химической связи металл-лиганд в минерале хромшпинелиде (по данным квантовохимических расчетов) / Ежегодник-2000 Института геологии и геохимии УрО РАН. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000. В печати.
4. Щапова Ю.В., Э.И.Юрьева, С.Л. Вотяков, А.Л. Ивановский Электронное строение и параметры спектров ЯГР ионов Fe^{3+} в хромшпинелидах по данным неэмпирических квантовохимических расчетов / Ежегодник-1998 Института геологии и геохимии УрО РАН. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1999. С. 182-189.
5. Рыжков М.В. Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах в молекулах, кластерах и твердых телах. Журнал структурной химии. 1998. Т.39. №6. С.1134-1140.