ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА ПРИ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА ВЫРАВНИВАНИЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ

Кобелева Е.А., Еремин Н.Н.

МГУ имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, neremin@geol.msu.ru

Проблема сравнения экспериментальных и теоретических значений энергии межатомного взаимодействия в кристалле является очень актуальной, так как именно энергетическое согласие является критерием достоверности той или иной теоретической модели. Однако, как хорошо известно [Урусов, Еремин, 2012] при моделировании в частично ионном приближении с учетом парциальных атомных зарядов, рассчитанная величина энергии кристалла напрямую не может быть сопоставлена с какой-либо экспериментально измеряемой величиной. В этой связи возникает проблема корректного учета величины энергии переноса заряда ΔE атомов в кристалле. В отличие от атомов в свободном состоянии, заряды в кристаллах могут принимать любые промежуточные нецелочисленные значения, ограниченные величиной формальной валентности. Ситуация дополнительно осложняется тем, что в кристалле многовалентный атом часто находится в гибридном валентном состоянии и его ионизация существенно отличается от последовательной ионизации свободного изолированного атома, для которого ход ионизации достоверно известен из спектроскопических данных (например, [Чаркин, 1980; Протодьяконов и Герловин, 1975]). Энергетика переноса заряда в таком случае будет определяться типом валентных электронов, отрываемых от катиона. Очевидно, что для многовалентных атомов необходимо использовать некоторый метод смешения энергий отдельных валентных уровней энергий (например, энергий ионизации *s*- и *p*-электронов или *s*-, *p*- и *d*-электронов). Так как принцип такого смешения в случае частичной ионизации, вообще говоря, неизвестен, то функцию зависимости энергии переноса заряда от степени ионизации атома модернизируют эмпирически. Попытки такой модификации предпринимались рядом авторов неоднократно [Урусов, Дубровинский, 1994], однако наиболее последовательный подход, с нашей точки зрения основан на методе выравнивания орбитальных электроотрицательностей (Electronegativity Equalization Method - *EEM*) отдельных электронных уровней атома. Корректная реализация такой *EEM*-процедуры возможна лишь

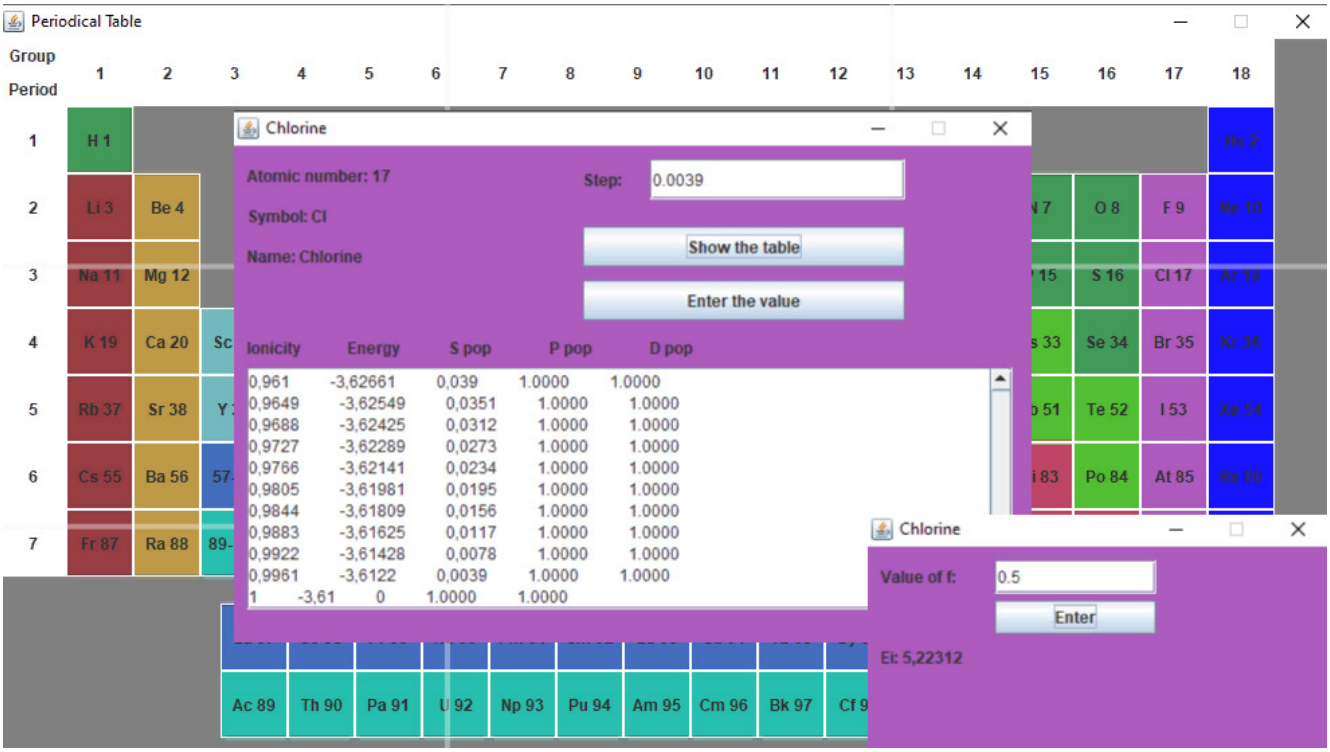

Рис. 1. Интерфейс программы CTEIC на примере элемента Cl

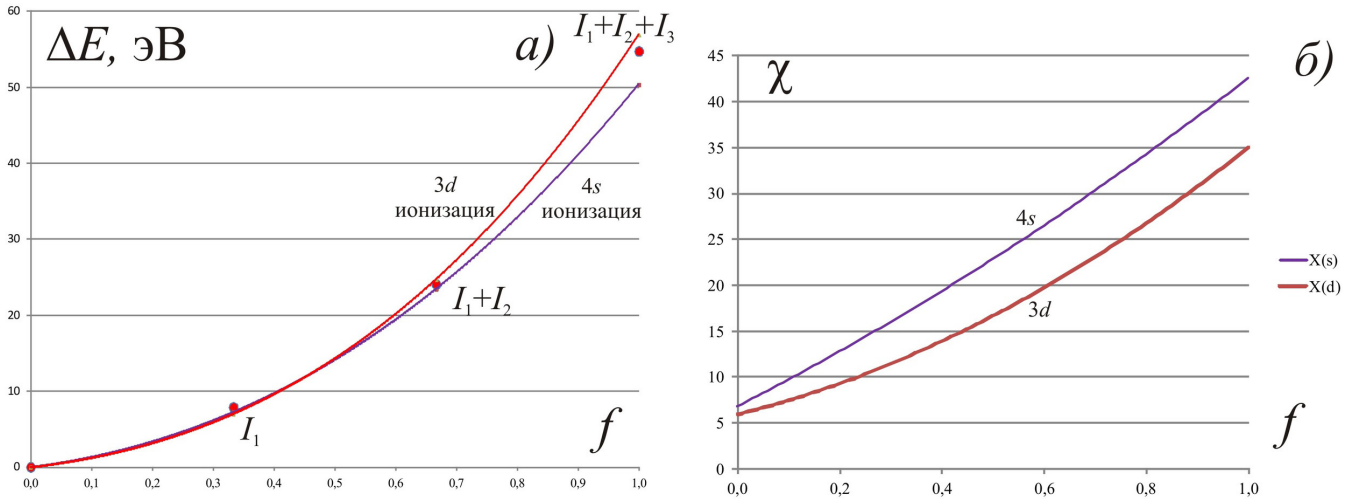

Рис. 2. Синтезированные кривые переноса заряда для Fe^{III}:
а) ионизация *s*- и *d*-уровней атома Fe; б) изменение электроотрицательностей уровней в процессе ионизации. Кружками показана последовательная ионизация свободного атома Fe

при снятии требования на одновременное начало ионизации всех смешиваемых уровней. В этом случае орбитальные электроотрицательности уровней могут быть равны лишь на определенных промежуточных этапах ионизации, а в начале и в конце процесса происходит последовательная ионизация отдельных (несмешанных) электронных уровней [Urusovand Eremin, 1995, 1997].

Для практической реализации этой методики в работе [Urusovetal, 2000] была написана программа Values, которая позволяет рассчитать энергию переноса заряда при любых значениях атомных зарядов. Недостатками этого кода являются устаревший DOS-диалоговый интерфейс и отсутствие данных по ионизации ряда распространенных в структурной минералогии элементов, в частности железа.

Целью настоящей работы явились разработка новой версии программы, включение в нее новых данных по ионизации различных атомов и сопоставление получаемых результатов с доступными термодинамическими данными. Разработанная программа CTEIC (Charge Transfer Energy In Crystals) позволяет осуществлять расчеты энергии переноса заряда у различных химических элементов в различных валентных конфигурациях. После запуска программы на экране появляется графический образ таблицы Менделеева. При нажатии на любой элемент открывается окно с данными по ионизации этого атома в различных валентных конфигурациях. Существует возможность проведения расчёта как полной кривой энергии ионизации с заданным шагом (от 0 до 1), так и расчета конкретного значения степени ионизации атома (при заданной величине заряда) (рис. 1). База данных ионизационных кривых из работы [Урусов и Еремин, 2012] была дополнена кривыми ионизациями двух и трехвалентного железа (рис. 2).

Для проверки корректности получаемых величин ΔE были проведены расчеты структурной энергии гематита Fe_2O_3 и вюстита FeO по частично-ионной модели межатомных потенциалов из работы [Pedoneetal, 2006]. Значения структурной энергии с использованием оцененных по программе CTEIC величин ΔE и термодинамических данныхиз работ [Урусов, 1975; Robieand Hemingway, 1995] были успешно сопоставлены с экспериментальными величинами энтальпии образования этих оксидов.

Исполняемый код программы доступен пользователям в открытом доступе по следующей гиперссылке: http://cryst.geol.msu.ru/cteic/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Протодьяконов М.М., Герловин И.Л. Электронное строение и физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1975. 359с.
2. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
3. Урусов В.С., Дубровинский Л.С., Вассерман Е.А., Еремин Н.Н. Моделирование структуры и свойств оксидов типа рутила методом минимизации энергии межатомного взаимодействия // Кристаллография. 1994. Т. 39.С. 446-456.
4. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов М. : ГЕОС, 2012. 428 с.
5. Чаркин О.П. Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и

ионов. М.: Наука, 1980. 280 с.
6. Urusov V.S., Eremin N.N. Energy Minimum Criteria in Modeling Structures and Properties of Minerals // Physics and chemistry of minerals. 1995. №22. P. 151-158.
7. Urusov V.S., Eremin N.N. Charge – transfer energy in computer modeling of structure and properties of minerals // Physics and Chemistry of Minerals. 1997. №1. P. 374-383.
8. Urusov V.S., Obolenskiy O.V., Eremin N.N. Computer modeling of structure and properties of Mn-oxides using atomization energy minimization // Acta Cryst. 2000. V. A56. P. 367.
9. Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C., Cormack A.N., Segre U. A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses// The Journal of Physical Chemistry A. 2006. №110. P. 11780-11795.
10. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 289.15 K and 1 bar (10’ Pascals) Pressure and at Higher Temperatures // U.S. Geological Survey Bulletin 2131, Washington. 1995. 461 p.