

УДК 548.3

МОРФОЛОГИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ХРИЗОБЕРИЛЛА И АЛЕКСАНДРИТА: АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2012 г. Н. А. Громалова, Н. Н. Еремин, Г. И. Дорохова, В. С. Урусов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: gromalnat@mail.ru

Поступила в редакцию 08.11.2010 г.

Проведен морфологический анализ кристаллов хризоберилла и александрита, полученных методом раствор-расплавной кристаллизации. Выделены семь морфологических типов кристаллов. Методом атомистического компьютерного моделирования по программе Metadise проведен расчет поверхностных энергий граней кристаллов хризоберилла, александрита и изоструктурных аналогов BeCr_2O_4 и BeFe_2O_4 . Предложен “комбинированный” подход, учитывающий как геометрию структуры, так и поверхностную энергию граней, что обеспечивает лучшее согласие теоретической и экспериментально наблюдаемой огранки кристаллов хризоберилла и александрита.

ВВЕДЕНИЕ

Морфология кристаллов хризоберилла BeAl_2O_4 изучалась подробно, начиная с XIX века [1]. Основные данные по морфологии этого минерала приведены в [2–3], согласно которым хризоберилл образует притупленные призматические кристаллы. Индивиды хризоберилла и александрита могут быть тонкопластинчатыми, толстопластинчатыми, ромбобипирамидальными и короткопризматическими.

Во всем многообразии кристаллов выделяются два основных морфологических типа: хризоберилловый и александритовый. К первому типу относятся тонко- и толстотаблитчатые одиночные кристаллы и двойники сростания. В морфологическом типе александрита преобладают кристаллы ромбобипирамидальные и короткопризматические.

В настоящей работе для изучения морфологических особенностей кристаллов хризоберилла и александрита использовались синтетические кристаллы, полученные методом раствор-расплавной кристаллизации [4]. Цель работы – провести систематический анализ зависимости морфологии от условий роста (состава растворителя, температуры, концентрации примесей), а также сопоставить полученные данные с идеализированным габитусом, полученным с помощью различных теоретических моделей.

Для построения теоретического габитуса кристаллов хризоберилла и александрита использовалась как стандартная методика геометрического построения по Браве с поправками по Доннею–Харкеру, так и метод атомистического компьютерного моделирования. Кроме этого,

предложена комбинированная методика, учитывающая одновременно геометрические и энергетические критерии.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО MORFOLOGII СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ХРИЗОБЕРИЛЛА И АЛЕКСАНДРИТА

Кристаллообразующая шихта представляла собой обломки природного александрита и хризоберилла размером до 4–5 мм (Урал, г. Асбест, Малышевское рудопроявление). В качестве растворителей использованы двухкомпонентные расплавы: $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$, $\text{PbO--V}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ и $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, т.е. было проведено пять серий экспериментов в зависимости от выбранного типа растворителя. В ряде опытов в шихту были добавлены дополнительные примеси Cr_2O_3 и Fe_2O_3 в различных концентрациях. Во всех экспериментах по синтезу получены монокристаллы александрита и хризоберилла разнообразной огранки с различным содержанием изоморфных примесей и различного размера. Подробное описание условий и результатов синтеза приведено в [4].

Особенности морфологии определены визуально для всех кристаллов, а для наиболее крупных из них получены сферические координаты граней на оптическом отражательном двукружном гониометре ZRG-3. Статистическая обработка полученных сферических координат граней кристаллов проведена по методике [5].

Для всех синтезированных кристаллов получены фотографии большого увеличения и рекон-

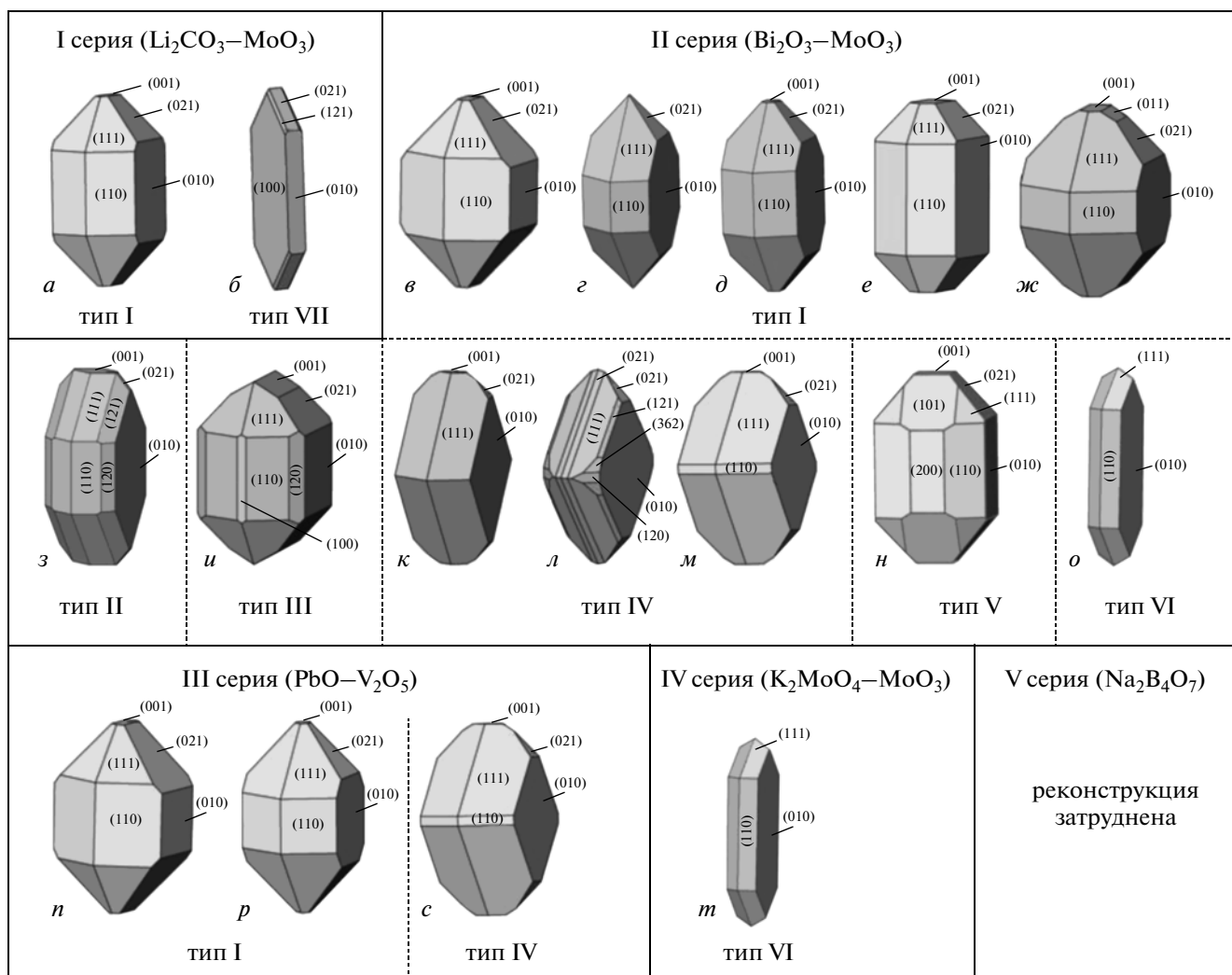


Рис. 1. Реконструкция идеализированного вида кристаллов хризоберилла и александрита, полученных в экспериментах по раствор-расплавной кристаллизации [4].

струированы изображения идеализированных кристаллов (идеализированные кристаллы были начерчены по программе WinSHAPE) [6].

Выделено семь различных морфологических типов, проявляющихся в зависимости от термодинамических условий, кинетических факторов, соотношения примесей Cr_2O_3 и Fe_2O_3 (рис. 1). Все типы выделены по степени развития присутствующих простых форм. Практически внутри каждого типа наблюдаются незначительные колебания площадей ромбических призм и бипирамид. Из-за различной степени растворения простых форм габитус полученных кристаллов изменяется от ромбопризматически пинакоидально ромбобипирамидального: $\{110\} + \{021\} - \{010\} - \{111\}$ до пинакоидально ромбобипирамидально ромбопризматического: $\{010\} + \{001\} - \{111\} - \{110\} + \{021\}$.

Тип I характеризуется короткостолбчатым обликом кристаллов, слегка удлиненным вдоль

оси c , слегка уплощенным по b , либо псевдоизометричным в сечении $a-b$. Габитус кристаллов пинакоидально ромбопризматически ромбобипирамидальный: $\{010\} + \{001\} - \{110\} + \{021\} - \{111\}$ (рис. 1а). Внутри данного типа характерна минимальная площадь пинакоида $\{001\}$. Для кристаллов хризоберилла из эксперимента с дополнительно введенной примесью Fe_2O_3 в количестве 50 мол. %, показанных на рис. 1ж, характерно появление грани $\{011\}$. Типы II и III выделены на основе появления дополнительных призм $\{hk0\}$ и $\{0kl\}$, а также по степени уплощения кристаллов. Для кристаллов типа II характерно осложнение огранки кристаллов типа I ромбической призмой $\{120\}$ и ромбической бипирамидой $\{121\}$ (рис. 1з). Кристаллы типа II имеют короткостолбчатый облик, слегка удлиненный вдоль оси c и уплощенный по b . Для кристаллов типа III характерно осложнение кристаллов типа I ромбическими

призмами $\{011\}$ $\{120\}$ и появление пинакоида $\{100\}$ (рис. 1и). Кристаллы обладают короткостолбчатым обликом, слегка удлиненным вдоль оси c , псевдоизометричным в сечении $a-b$. Облик кристаллов типа IV клиновидный, практически отсутствует пояс $\{hk0\}$. Габитус кристаллов пинакоидально ромбобипирамидальный: $\{010\}-\{111\}$ (рис. 1к-1м, 1с). В кристаллах типа V формирования грани $\{100\}$, отсутствующей практически во всех других типах кристаллов, происходит за счет нарастания пирамид роста $\langle 010 \rangle$, что объясняет штриховку на гранях $\{100\}$, параллельную $[001]$ кристаллов александрита и хризоберилла (рис. 1н). Кристаллы данного типа характеризуются короткостолбчатым обликом, слегка удлиненным вдоль c . Кристаллы типа VI отличаются от кристаллов типа I морфологически большим удлинением по c и значительным уплощением по b (рис. 1о, 1т). Облик кристаллов удлиненно-пластинчатый. Облик кристаллов типа VII тонкопластинчатый, удлиненный по c , уплощенный по a . Габитус пинакоидально ромбопризматический-ромбобипирамидальный: $\{100\} + \{010\} - \{021\} - \{121\}$ (рис. 1б).

Расплав $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{MoO}_3$, использованный в качестве растворителя в I серии опытов, приводит к образованию кристаллов хризоберилла и александрита двух морфологических типов: I и VII. Введение дополнительного количества примеси Sr_2O_3 в этой системе не отражается на морфологии полученных кристаллов. В свою очередь появление двух различных типов кристаллов хризоберилла обусловлено кристаллизацией в различных областях тигля с различным температурным режимом. Уплощенные, более крупные кристаллы хризоберилла и александрита (тип VII) характерны для быстро остывающей области.

Кристаллы с наиболее богатой огранкой отмечены в серии на основе расплава $\text{Vt}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ (II серия), в которой проявлены первые шесть морфологических типов кристаллов хризоберилла и александрита. Существенное влияние на кристалломорфологию оказывает длительность экспериментов: от 10 до 16 сут проявляются пять различных типов кристаллов, увеличение длительности эксперимента до 37 сут приводит к их сокращению до двух типов. Совместное введение примесей Sr_2O_3 и Fe_2O_3 приводит к ухудшению качества кристаллов и образованию VI морфологического типа. В расплаве $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$ (III серия) появляются кристаллы I и IV морфологических типов. Различные типы появляются в зависимости от влияния как дополнительных компонентов среды – в данном случае добавления в шихту кристаллов природного берилла, так и различной длительности эксперимента. Для серии с использованием в качестве растворителя $\text{K}_2\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$ (IV серия) характерен VI морфологический тип.

Качество кристаллов хризоберилла, полученных в присутствии расплава $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (V серия), неудовлетворительное, поэтому реконструкция их идеализированного вида невозможна.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ АЛЕКСАНДРИТА И ХРИЗОБЕРИЛЛА

Теоретический габитус кристаллов может быть определен в простейшем случае в соответствии с ретикулярными плотностями R_{hkl} отдельных граней. По закону Браве кристалл ограняется в первую очередь гранями с максимальной ретикулярной плотностью R_{hkl} сеток решетки или (что одно и то же) с минимальной ретикулярной площадью S_{hkl} . Расчет ретикулярной площади для ромбических кристаллов осуществляется, согласно Браве, по формуле

$$S_{hkl}^2 = h^2 S_{100}^2 + k^2 S_{010}^2 + l^2 S_{001}^2. \quad (1)$$

Исходными данными для подобного построения являются лишь параметры элементарной ячейки и информация о пространственной группе симметрии.

В том случае, если пространственная группа непримитивна либо содержит элементы симметрии с трансляциями, то в (1) вводятся поправки на тип решетки Браве и на такие элементы симметрии по Доннею–Харкеру [7]. Полученный теоретический габитус следует рассматривать как построение, выполненное только с учетом геометрических характеристик кристалла.

Согласно известной термодинамической теории, скорость роста грани пропорциональна ее поверхностной энергии. Чем выше поверхностная энергия грани, тем меньше ее площадь. Грани с наиболее высокими поверхностными энергиями не развиваются, такие грани термодинамически не устойчивы и в процессе роста исчезают; при этом стабильные грани увеличивают свой размер. В конечной стадии роста кристалл оказывается ограниченным гранями с наименьшей скоростью роста. Попытка внести поправку на внутреннюю атомную структуру кристалла была предпринята еще в середине XX века Хартманом и Пердоком [8], разработавшими полуколичественную модель периодических цепочек сильных связей. В последние годы появилась возможность вводить поправки на межатомные взаимодействия и морфологические оценки на более строгой основе, используя энергетические представления с помощью метода атомистического моделирования [9–12].

Для энергетических оценок поверхностей кристалла с различными индексами hkl с использованием метода атомистических потенциалов разработана методика [9], общая схема которой приве-

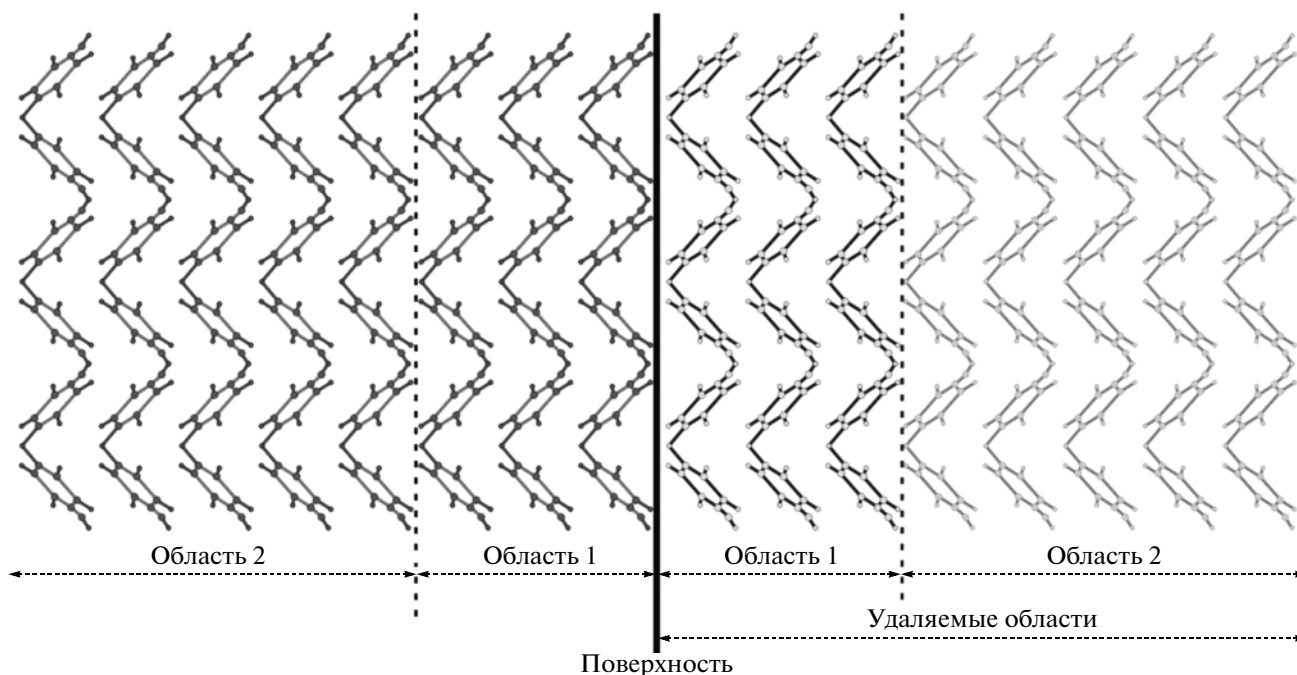


Рис. 2. Блочное строение кристалла для расчета поверхностных энергий граней.

дена на рис. 2. Объем кристалла разделяется поверхностью грани на два блока, в свою очередь каждый содержит две области — 1 и 2, периодические в направлениях, параллельных исследуемой грани. В области 1, примыкающей к поверхности (около 10 \AA), находится несколько повторяющихся в глубину слоев. Атомам в этой области разрешено смещаться из своих стартовых позиций в процессе оптимизации. В “экранирующей” области 2, имитирующей глубинные слои кристалла (толщиной около 100 \AA), содержится на порядок больше повторяющихся слоев, в которых атомы фиксированы в своих позициях. Энергии областей определяются как сумма энергий взаимодействий между всеми атомами в них. При этом объем кристалла моделируется двумя блоками одновременно, в то время как поверхность представлена единственным блоком с границей область 1 (поверхностная)—область 1' (удаляемая).

Полная энергия кристалла, содержащего два таких блока, является суммой энергий взаимодействия в области 1 (E_{11}), области 2 (E_{22}) и энергии взаимодействия между областью 1 и 2 (E_{12}). Для дальнейшего расчета поверхностной энергии грани энергия области 2 незначительна, так как характеризует энергию неискаженного объемного участка кристалла. В атомистических расчетах кристаллических поверхностей обычно используют энергетическую характеристику грани — собственно поверхностную энергию $E_{\text{пов}}$, которая является мерой термодинамической стабильно-

сти грани кристалла и может быть определена следующим образом:

$$E_{\text{пов}} = \frac{(E_{11} + (1/2)E_{12}) - E}{A}, \quad (2)$$

где E — полная энергия кристалла, $(E_{11} + 1/2E_{12})$ — полная энергия кристалла с образованной поверхностью, A — площадь грани. Стабильные грани кристалла характеризуются малыми положительными величинами $E_{\text{пов}}$ (не больше нескольких Дж/м²).

Описанная выше методика расчета энергетических характеристик кристаллических поверхностей реализована в ряде компьютерных программ. Довольно долгое время единственной программой для таких расчетов являлся MARVIN [10]. В настоящее время эта программа входит в состав вычислительного комплекса GULP [11] (начиная с версии 3.0). Альтернатива — программа METADISE [12], которая использована в настоящей работе.

Для определения габитуса необходимо 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.

Для проведения атомистических расчетов поверхностной энергии различных граней кристаллов хризоберилла и александрита использовался

набор частично ковалентных межатомных потенциалов, разработанных в [13], обеспечивающий хорошее воспроизведение известных из эксперимента структурных, термодинамических и упругих свойств хризоберилла BeAl_2O_4 и его изоструктурных аналогов: BeCr_2O_4 и BeFe_2O_4 . Настоящий набор успешно применен для моделирования свойств смешения и локальной структуры твердого раствора $\text{Be}(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$ [14], что дает основание использовать его и при анализе термодинамически равновесного габитуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

В соответствии с формулой (1) с поправками на трансляционные элементы симметрии по Доннею–Харкеру в кристаллах хризоберилла грани должны проявиться по значимости в порядке, указанном в табл. 1. Таким образом, габитусный ряд хризоберилла можно записать: $\{010\}$ – $\{110\}$ – $\{021\}$ – $\{101\}$ – $\{111\}$ – $\{120\}$ – $\{121\}$ – $\{002\}$ – $\{130\}$ – $\{011\}$.

Однако при построении идеализированного теоретического габитуса кристалла хризоберилла (программа WinSHAPE) [6] реализуются шесть простых форм: два пинакоида $\{001\}$ и $\{010\}$, три ромбические призмы $\{101\}$, $\{110\}$ и $\{021\}$ и ромбическая бипирамида $\{111\}$ (рис. 3а). Напомним, что полученный теоретический габитус учитывает только геометрические характеристики кристалла.

С учетом вклада от периодических цепочек сильных связей, проходящих через слои искаженной двухслойной плотнейшей упаковки, идеализированный теоретический кристалл принимает следующий вид: проявляется грань $\{100\}$, лежащая в плоскости слоев плотнейшей упаковки (рис. 3б).

Расчет поверхностных энергий различных граней проводился по программе Metadise на персональном компьютере P4-3000, ОС Windows XP. Каждая грань анализировалась на предмет местоположения границы области I–область I'. Для некоторых граней существует несколько возможностей такого разбиения. В этом случае проводились расчеты $E_{\text{пов}}$ всех возможных вариантов разреза, из которых выбирался наиболее энергетически выгодный.

Для расчета были выбраны все грани, указанные в табл. 1, а также $\{100\}$, проявившаяся в огранке кристаллов хризоберилла и александрита в некоторых из экспериментов, и грань $\{201\}$. Расчет поверхностной энергии граней проводился как для чистого хризоберилла, так и с учетом вхождения примеси хрома в различные октаэдрические позиции. Поверхностная энергия рассчитывалась и для Cr-, Fe-аналогов хризоберилла. Результаты расчета поверхностных энергий различных граней для этих кристаллов приведены в табл. 2.

Таблица 1. Результаты геометрического расчета габитуса хризоберилла для пр. гр. $Pbnm$ и параметров ячейки $a = 4.424, b = 9.393, c = 5.473 \text{ \AA}$

Индексы грани $\{hkl\}$ с учетом поправок на трансляционные компоненты элементов симметрии			$S_{\text{отн}} = S_n/S_0$
h	k	l	
0	1	0	1.00
1	1	0	1.17
0	2	1	1.32
1	0	1	1.37
1	1	1	1.45
1	2	0	1.46
1	2	1	1.69
0	0	2	1.72
1	3	0	3.38
0	1	1	3.95

Примечание. S_0 – ретикулярная площадь грани $\{010\}$, S_n – ретикулярная площадь грани hkl .

Относительные расстояния от начала координат до плоскости грани пропорциональны величинам их поверхностных энергий и характеризуют идеализированный термодинамически стабильный кристалл. Возможно применить и “комбинированный” подход, учитывающий информацию как о геометрических особенностях кристаллической структуры, так и об атомной релаксации в поверхностном слое материала. Для этого величины $E_{\text{пов}}$ грани, полученные в результате теоретического расчета по программе Metadise, перемножаются с относительной ретикулярной площадью данной грани $S_{\text{отн}}$, полученной в ходе расчета теоретического геометрического габитуса. Данные такого расчета приведены в

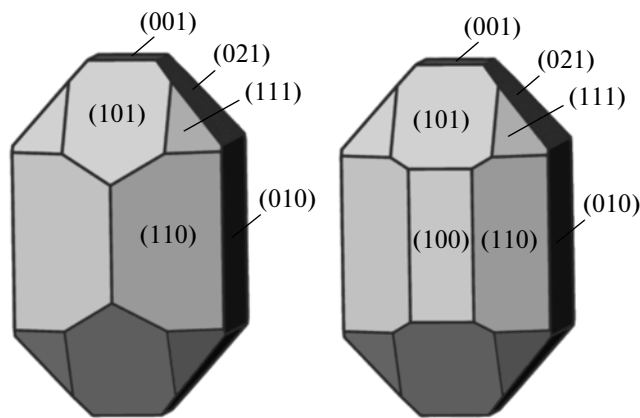


Рис. 3. Теоретический габитус кристалла хризоберилла по Браве (а) и по Браве с поправками на цепочки сильных связей (б).

Таблица 2. Результаты расчета поверхностной энергии хризоберилла и его изоструктурных аналогов

Индексы грани {hkl}	Поверхностная энергия, Дж/м ²				
	BeAl ₂ O ₄	BeCr ₂ O ₄	BeFe ₂ O ₄	BeAl ^{M1} Cr ^{M2} O ₄	BeAl ^{M2} Cr ^{M1} O ₄
010	1.99	1.52	1.57	1.84	0.80
110	2.60	2.56	2.29	2.39	1.98
021	2.94	2.37	2.37	2.79	1.18
101	2.53	2.13	2.10	2.44	1.28
111	2.69	1.84	1.80	2.40	1.14
120	2.20	1.70	1.70	1.95	1.14
121	2.85	1.97	2.23	2.65	0.94
001	2.67	1.95	1.60	2.46	0.98
130	2.40	1.87	1.74	2.14	0.89
011	2.79	2.33	2.32	2.69	0.82
100	3.23	2.67	2.68	2.80	2.08
201	2.99	2.42	2.50	2.77	1.28

Таблица 3. Результаты расчета теоретического габитуса с учетом “комбинированного” подхода для пр. гр. *Pbnm* и параметров ячейки $a = 4.424$, $b = 9.393$, $c = 5.473$ Å

Индексы грани {hkl}	$S_{\text{отн}} E_{\text{пов}}^{hkl} / E_{\text{пов}}^{010}$				
	BeAl ₂ O ₄	BeCr ₂ O ₄	BeFe ₂ O ₄	BeAl ^{M1} Cr ^{M2} O ₄	BeAl ^{M2} Cr ^{M1} O ₄
010	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
110	1.53	1.97	1.71	1.52	2.90
021	1.95	2.06	1.99	2.01	1.95
101	1.74	1.92	1.83	1.82	2.19
111	1.96	1.76	1.66	1.90	2.07
120	1.61	1.63	1.58	1.55	2.08
121	2.42	2.19	2.40	2.44	1.99
001	2.31	2.21	1.75	2.31	2.11
130	4.08	4.16	3.75	3.94	3.76
011	5.54	6.05	5.84	5.79	4.02
100	9.95	10.77	10.46	9.35	15.94
201	43.57	46.17	46.18	43.78	46.22

табл. 3. Для граней (100) и (201) величины $S_{\text{отн}}$ сравнительно высокие, поэтому несмотря на то что в ряде случаев они имеют низкую $E_{\text{пов}}$, в огранке кристаллов они не проявляются.

Таким образом, можно записать габитусный ряд хризоберилла (с учетом “комбинированного” подхода): {010}–{110}–{120}–{101}–{021}–{111}–{001}–{121}–{130}–{011}, габитусный ряд его хромового аналога: {010}–{120}–{111}–{101}–{110}–{021}–{121}–{001}–{130}–{011}, габитусный ряд его железистого аналога: {010}–{120}–{111}–{110}–{001}–{101}–{021}–{121}–{130}–{011}, для BeAl^{M1}Cr^{M2}O₄: {010}–{110}–{120}–{101}–{111}–

{021}–{001}–{121}–{130}–{011}, для BeAl^{M2}Cr^{M1}O₄: {010}–{021}–{121}–{111}–{120}–{001}–{101}–{110}–{130}–{011}.

Проведенный анализ рассчитанных габитусов показал, что в ряду полученных кристаллов морфологически происходит его изменение от пинакоидально ромбопризматического до пинакоидально ромбобипирамидально призматического, что проявляется в значимости ромбических призм и бипирамид. В случае чистого хризоберилла бипирамиды практически отсутствуют (габитус пинакоидально ромбопризматический, облик удлинен по c , слегка уплощен по b), в его хромовом и железистом аналогах – бипирамиды

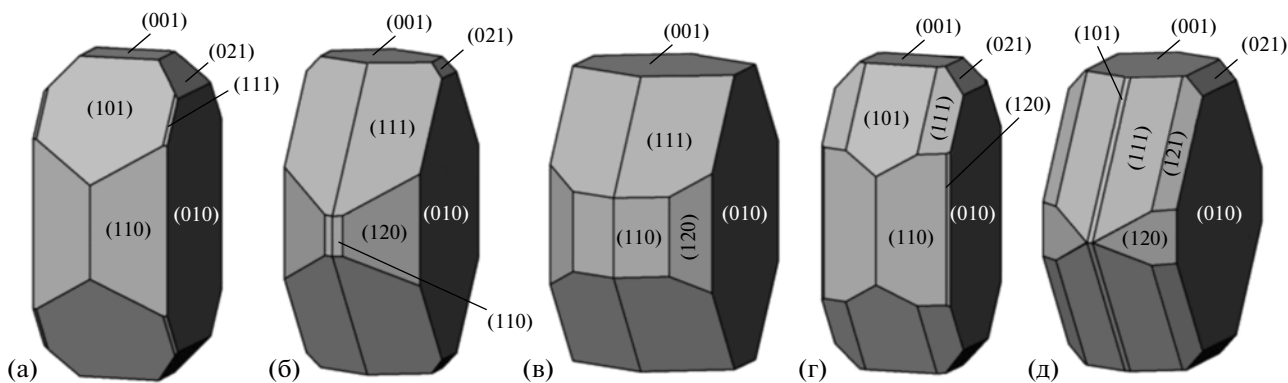


Рис. 4. Теоретические габитусы кристаллов разного состава, вычерченные с учетом “комбинированного” подхода: а – BeAl_2O_4 , б – BeCr_2O_4 , в – BeFe_2O_4 , г – $\text{BeAl}^{M1}\text{Cr}^{M2}\text{O}_4$, д – $\text{BeAl}^{M2}\text{Cr}^{M1}\text{O}_4$.

доминируют над призмами (габитус кристаллов пинакоидально ромбобипирамидально призматический, облик Cr-аналога удлиннен по c , уплощен по b , а облик Fe-аналога – слегка удлиннен по c , псевдоизометричен в сечении $a-b$). В хризоберилле при вхождении Cr целиком в позицию $M2$ призмы доминируют над бипирамидами (габитус пинакоидально ромбопризматически ромбобипирамидальный). При вхождении Cr в позицию $M1$ – значимость призм и бипирамид практически равноценна (габитус пинакоидально ромбобипирамидально призматический).

Морфологическая значимость грани $\{010\}$ практически одинакова для всех теоретически возможных кристаллов, а грани $\{001\}$ – увеличивается в ряду BeAl_2O_4 – BeCr_2O_4 – BeFe_2O_4 . Для кристаллов BeCr_2O_4 и BeFe_2O_4 морфологическая значимость ромбической бипирамиды $\{111\}$ одинакова, в то время как в BeAl_2O_4 она минимальна. Для кристаллов BeCr_2O_4 и BeFe_2O_4 характерно отсутствие ромбической призмы $\{101\}$. Ромбическая призма $\{120\}$ максимальна в BeCr_2O_4 , проявляется в BeFe_2O_4 , в то время как для кристаллов BeAl_2O_4 характерно ее полное отсутствие.

Вхождение Cr^{3+} целиком в позицию $M2$ кристаллической структуры хризоберилла практически не изменяет облик последнего. При этом уменьшается морфологическая значимость $\{101\}$ и повышается для $\{111\}$ по сравнению с чистым BeAl_2O_4 . Проявляется ромбическая призма $\{120\}$, что отмечено для кристаллов, полученных в ходе эксперимента (типы II, III, рис. 1), хотя данная форма отсутствует в теоретическом кристалле хризоберилла по Браве.

При вхождении Cr^{3+} целиком в позицию $M1$ кристаллической структуры хризоберилла значительно изменяется облик кристалла: проявление ромбической призмы $\{120\}$, появление простых форм $\{121\}$ и значительное уменьшение площади

ромбической призмы $\{101\}$ вплоть до ее исчезновения (рис. 4д).

СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Вхождение Cr^{3+} целиком в позицию $M2$ кристаллической структуры хризоберилла, как отмечалось выше, практически не изменяет облик последнего, в отличие от противоположного варианта (Cr^{3+} в $M1$, Al^{3+} в $M2$), когда наблюдаются значительные изменения габитуса кристаллов. В связи с этим морфологическую особенность появления грани $\{121\}$ в кристаллах типов II (рис. 1з) и VII (рис. 1б), вероятно, можно интерпретировать как частичное вхождение ионов Cr^{3+} в позицию $M1$ в структуре полученных кристаллов. Почти полное отсутствие грани $\{110\}$ в огранке кристаллов IV морфологического типа (рис. 1к–1м, 1с) также может свидетельствовать о вхождении некоторого количества Cr^{3+} в позицию $M1$ и, как следствие, приближении габитуса кристаллов этого типа к теоретическому, изображенному на рис. 4д.

ВЫВОДЫ

Проведен морфологический анализ кристаллов хризоберилла и александрита, полученных методом раствор-расплавной кристаллизации. Впервые установлены зависимости габитуса кристаллов от термодинамических условий, кинетических факторов, соотношения примесей Cr_2O_3 и Fe_2O_3 . Выделены семь морфологических типов кристаллов.

Методом атомистического компьютерного моделирования по программе Metadise впервые проведен расчет поверхностных энергий граней кристаллов хризоберилла, александрита и структурных аналогов BeCr_2O_4 и BeFe_2O_4 .

Показано, что использование “комбинированного” подхода, учитывающего как геометрию структуры, так и поверхностную энергию граней, обеспечивает лучшее согласие теоретической и экспериментально наблюдаемой огранки кристаллов хризоберилла и александрита.

Авторы выражают признательность профессору Университета Бат С. Паркеру за предоставление программы Metadise и консультации по методике расчета поверхностных энергий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-05-00403-а) и ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-1880.2008.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кокшаров Н.И.* // Материалы для минералогии России. Т. 1–6. С. 1852.
2. Минералы. Справочник. Т. 2. Вып. 3. 1972. 676 с.
3. *Козлов Ю.С.* Александрит. М.: Наука, 2003. 74 с.
4. *Громалова Н.А., Мальцев В.В., Дорохова Г.И. и др.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 2. С
5. *Дорохова Г.И., Каплунник Л.Н.* Морфометрия кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1986. 122 с.
6. <http://www.shapesoftware.com>
7. *Козлова О.Г.* Рост и морфология кристаллов. М.: МГУ, 1980. 252 с.
8. *Hartman P., Perdok W.G.* // Acta Cryst. 1955. V. 8. № 49. P. 521.
9. *Tasker P.W.* // J. Phys. C. 1979. V. 12. P. 4977.
10. *Gay D.H., Rohl A.L.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. P. 926.
11. *Gale J.D., Rohl A.L.* // Mol. Simul. 2003. V. 29. № 5. P. 291.
12. *Watson G., Kelsey E.T., de Leeuw N.H. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 433.
13. *Еремин Н.Н., Громалова Н.А., Урусов В.С.* // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 6. С. 812.
14. *Громалова Н.А., Еремин Н.Н., Урусов В.С.* // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 398.