

$x_2B_pX_q$ основан на определении изменения энергии Гиббса [2]:

$$\Delta G_{смеш} = \Delta H_{смеш} - T\Delta S_{смеш}, \quad (1)$$

где $\Delta S_{смеш}$ и $\Delta H_{смеш}$ – изменение энтропии и энтальпии смешения, соответственно. От соотношения величин $\Delta H_{смеш}$ и $T\Delta S_{смеш}$ зависит образование непрерывных (при $\Delta G_{смеш} < 0$), ограниченных твердых растворов или отсутствие растворимости (при $\Delta G_{смеш} > 0$ во всем интервале концентраций).

$$\Delta S_{смеш} = \Delta S_{конф} + \Delta S_{кол}, \quad (2)$$

где $\Delta S_{конф}$ и $\Delta S_{кол}$ – конфигурационная и колебательная составляющие энтропии смешения, соответственно.

$$\Delta S_{конф} = R_{газ}(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (3)$$

где $R_{газ}$ – универсальная газовая постоянная, x_i – состав твердого раствора: $x_1 + x_2 = 1$;

$$\Delta S_{кол} = 2.725x_1x_2(\Delta R/R)^2, \quad (4)$$

где $\Delta R/R$ – размерный параметр, в котором величина R – рассчитанные

$$R = x_1r_A + x_2r_B + r_X, \quad (5)$$

$$\Delta R = r_A - r_B \quad (6)$$

r_A и r_B – радиусы взаимозамещающих катионов, r_X – радиус общей структурной единицы X) или экспериментальные

$$R = x_1R_{A-X} + x_2R_{B-X}, \quad (7)$$

$$\Delta R = R_{A-X} - R_{B-X} \quad (8)$$

межатомные расстояния.

В ряде случаев размерным параметром может быть величина

$$\Delta a/a \quad (9)$$

$$(a = x_1a_1 + x_2a_2, \Delta a = a_1 - a_2) \quad (10)$$

где a_1 и a_2 – параметры элементарной ячейки, соответственно, A_pX_q и B_pX_q .

$$\Delta H_{смеш} = x_1x_2(Z_{A(B)}Z_X m)^2 [289.7(\Delta \epsilon)^2/R + cn(\Delta R/R)^2], \quad (11)$$

где $Z_{A(B)}$ и Z_X – формальные заряды катиона A(B) и аниона X, $m = p + q$ – сумма формульных коэффициентов; n – координационное число катиона A(B); $\Delta \epsilon$ – разница степеней ионности соединений A_pX_q и B_pX_q ; c – параметр, зависящий от характера химической связи [2].

Абсолютная максимальная температура распада твердых растворов (величина T_M) рассчитывается, исходя из теплоты смешения (величина $Q_{смеш}$) по формуле:

$$T_M = Q_{смеш} / (2R_{газ}), \quad (12)$$

где $Q_{смеш} = cmnZ_{A(B)}Z_X(\Delta R/R_{min})^2$, R_{min} – минимальное рассчитанное или экспериментальное межатомное расстояние, или минимальный параметр элементарной ячейки в системе.

Данный метод расчета границ твердых растворов был разработан, в основном, для бинарных соединений. Возможность оценить теплоты смешения для соединений сложного строения, к которым относится и структура граната, затрудняется определением размерного параметра $\Delta R/R$. В частности, в работе [2] приводится расчет пределов изоморфной смеси сложных оксидов, состав которых сводится к «псевдобинарным» соединениям. В

этом случае общая структурная единица, которая без изменения переходит из одного соединения в другое, заменяется «псевдоатомом» – Ψ , описываемым сферой определенного радиуса и формального заряда (ФЗ). Например, в системе $CaCO_3 - MgCO_3$ твердые растворы $(Ca_{1-y}Mg_y)CO_3$ со структурой типа $CaCO_3$ могут быть описаны в виде $(Ca_{1-y}Mg_y)^{2+}\Psi^{2-}$ [2], в системе $Mg_2SiO_4 - Ca_2SiO_4$ твердые растворы $[Ca_xMg_{1-x}]^{2+}(Mg^{2+})(SiO_4)^{4-}$ со структурой типа Mg_2SiO_4 (оливин) как $(Ca_xMg_{1-x})^{2+}(Mg^{2+})\Psi^{4-}$ [2], в системе $Bi_{12}SiO_{20} - Bi_{12}MnO_{20}$ со структурой силленита – $(Mn_xSi_{1-x})^{4+}(Bi_3O_5)_4^{1-} \equiv (Mn_xSi_{1-x})^{4+}\Psi_4^{1-}$ [4].

Подобный подход неприменим для соединений со структурой граната из-за отсутствия в ней тривиальной структурной единицы. Для оценки величины y_{max} , т.е. предельного содержания атомов Sc в твердом растворе $Ln_3[Sc_yM_{1-y}]_2M_3O_{12}$ системы $yLn_3Sc_2M_3O_{12} - (1-y)Ln_3M_2M_3O_{12}$ до начала перераспределения его по двум неэквивалентным позициям структуры, мы перешли от состава $Ln_3[Sc_yM_{1-y}]_2M_3O_{12}$ к составу $(Sc_yM_{1-y})_2^3\Psi_3^{2-}$ ($\Psi^{2-} = (LnMO_4)$ – «псевдоанион», рис. 2), для которого $m=5$, $n=6$, $Z_{(Sc,M)}=3$, $Z_{\Psi} = 2$ (см. формулу (11) и пояснения к ней).

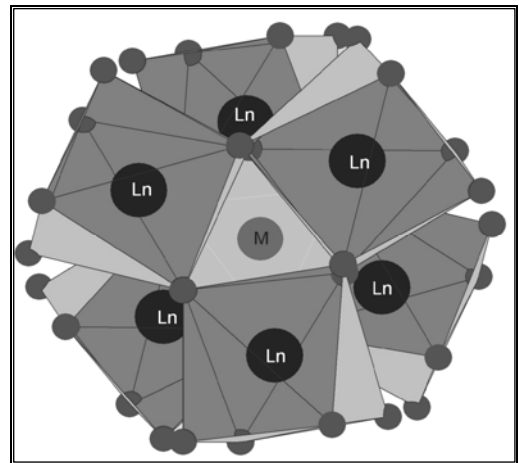


Рис. 2. Общая структурная единица $\Psi^{2-} = (LnMO_4)^{2-}$.

Отсюда, согласно (6), величина $\Delta R = r_{Sc}^{VI} - r_M^{VI}$ (r_{Sc}^{VI} и r_M^{VI} – ионные радиусы катионов Sc и M для координационного числа 6 [5]) и формула (5) принимает вид:

$$R = y(r_{Sc}^{VI} + R'_{Ln-O}) + (1-y)(r_M^{VI} + R''_{Ln-O}), \quad (13)$$

где R'_{Ln-O} и R''_{Ln-O} – теоретические межатомные расстояния между Ln и O для $Ln_3Sc_2M_3O_{12}$ и $Ln_3M_2M_3O_{12}$, соответственно.

Для определения значения параметра c необходимо знание степени ионности (величина ϵ) соединений, по которой можно оценить величину c , пользуясь известной зависимостью $c=f(\epsilon)$ [2, 3] для бинарных соединений.

Величина ϵ_i была рассчитана отдельно для каждой связи Ln-O, Sc-O, M-O по формуле [3]:

$$\epsilon_{Ln(Sc,M)-O} = \Delta \chi^2 / (I_O^V - F_O^V + I_{Ln(Sc,M)}^V - F_{Ln(Sc,M)}^V) \quad (14)$$

где $\Delta \chi$ – разность электроотрицательностей катионов Ln (Sc, M) и O [5]; I_i^V – потенциал

ионизации кислорода (O) и катионов Ln (Sc, M) [6], F_i^V – сродство к электрону кислорода (O) и катионов Ln (Sc, M) [6].

Затем величина ε была рассчитана как среднеарифметическая (с учетом формульных коэффициентов) (табл.):

Таблица. Рассчитанные величины степени ионности (ε) и $\Delta\varepsilon$ для соединений $\text{Ln}_3\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ (M = Sc, Ga, Al).

| Характеристика | $\text{Ln}_3\text{Ga}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ | $\text{Ln}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ | $\text{Ln}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ | $\text{Ln}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ |
|---------------------|--|--|--|--|
| ε | 46 | 50 | 47 | 51 |
| $\Delta\varepsilon$ | 4 | | 4 | |

Расчет величины T_M приводит к реальным значениям при $R_{\min} = R''_{\text{Ln-O}}$ ($R'_{\text{Ln-O}} > R''_{\text{Ln-O}}$), соответственно, для $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{Al}_{2-y}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (все обозначения величин даны в пояснении к формулам (11) и (12)). В частности, для системы $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ величина $T_{\text{кр}} = 2475\text{K}$ при $\Delta R = 0.13 \text{ \AA}$ и $R_{\text{Ln-M}} = 3.518 \text{ \AA}$. Заметим, что используя в качестве геометрического фактора параметры элементарной ячейки (формула (9)), мы получаем нереально низкие значения величин (в частности, $T_M \sim 465 \text{ K}$ для $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$), невозможные для рассматриваемых нами систем.

Далее по формулам (1) – (12) рассчитываем $\Delta H_{\text{смеш}}$ и пределы изоморфизма при разных температурах.

Интересно, что параметр m для редкоземельных скандий – галлиевых гранатов равен 5 (псевдобинарное соединениевида $[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2^{3+}\Psi_3^{2-}$), а в случае с редкоземельными скандий – алюминиевыми гранатами хорошая сходимость эксперимента с расчетом наблюдалось при $m=2.5$ (псевдобинарное соединение $[\text{Sc}_y\text{M}_{1-y}]_2^{3+}\Psi_{1.5}^{2-}$). Аналогично, в системе твердых растворов $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ параметр m рассчитывался как для системы $\text{FeO}_{1.5} - \text{AlO}_{1.5}$ [2]. Уменьшение параметра m в два раза было использовано в работе [2] с целью искусственного уменьшения теплоты

$$\varepsilon = (3\varepsilon_{\text{Ln-O}} + 2\varepsilon_{(\text{Sc,M})-\text{O}} + 3\varepsilon_{\text{M-O}})/8, \quad (15)$$

Рассчитанные по формуле (14) степени ионности ε хорошо согласуются с расчетами по другим формулам (см. напр. [2, 3] и с экспериментальными данными (~ 44%), причем при значениях $\varepsilon = 46 - 51 \%$ величина $c = 104.8 \text{ кДж/моль}$, согласно [2].

смешения, что и в нашем случае.

На рис. 3 – 5 представлены кривые солидуса для твердых растворов

$\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (рис. 3),

$\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Al}_{2-y}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (рис. 4),

$\text{Y}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (рис. 5).

Для твердых растворов $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (рис. 3) и $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Al}_{1-y}]_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (рис. 4) экспериментальные и теоретические данные хорошо согласуются друг с другом, чего нельзя сказать о системе $\text{Y}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (рис. 5). Это может быть обусловлено возможным вхождением атомов Sc в додекаэдрическую позицию и упорядочением атомов Sc и Y в этой позиции, как найдено для $\{\text{Y}_{2.93}\text{Sc}_{0.07}\}[\text{Sc}_{1.36}\text{Ga}_{0.64}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ [7] (подобной причиной было объяснено несоответствие теории и эксперимента для системы $\text{MgCO}_3 - \text{CaCO}_3$ [2]). Частичное вхождение атомов Sc в позицию Ln с последующим упорядочением будет зависеть от разницы их размеров: чем она меньше, тем более вероятен этот процесс. Отсюда твердые растворы $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ можно разделить на две подгруппы: с Ln = La – Gd и с Ln = Tb – Lu, Y, для которых зависимость пределов смесимости от радиуса Ln в додекаэдрической позиции структуры (r_{Ln}) будет соответственно $y_{\max} = 0.252r_{\text{Ln}} + 1.497$ (16) и $y_{\max} = 0.252r_{\text{Ln}} + 1.108$ (17) (рис.6).

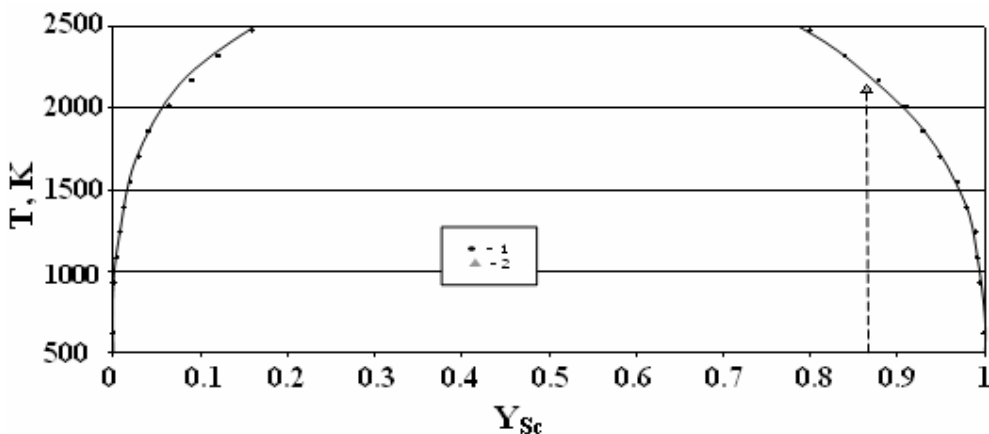


Рис. 3. Рассчитанная кривая солидуса в системе $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} - \text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$: 1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

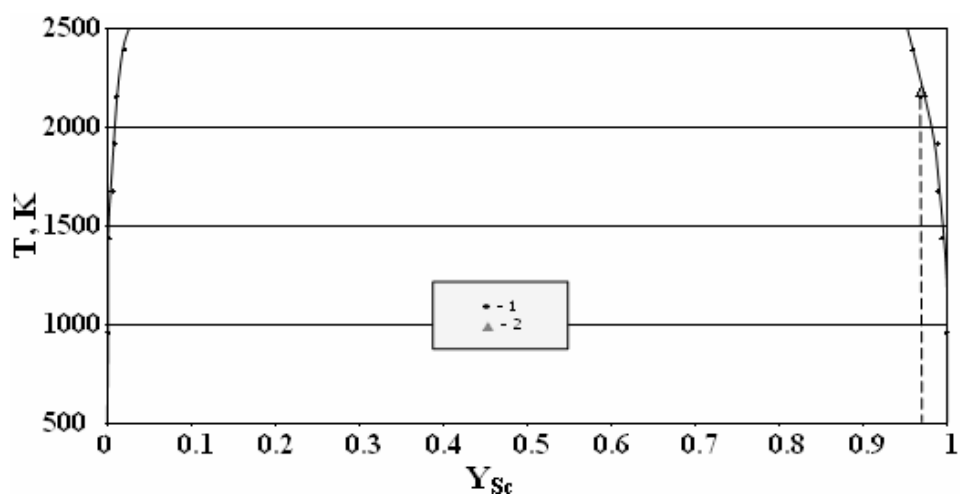


Рис. 4. Рассчитанная кривая солидуса в системе $Gd_3Sc_2Al_3O_{12} - Gd_3Al_2Al_3O_{12}$:
1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

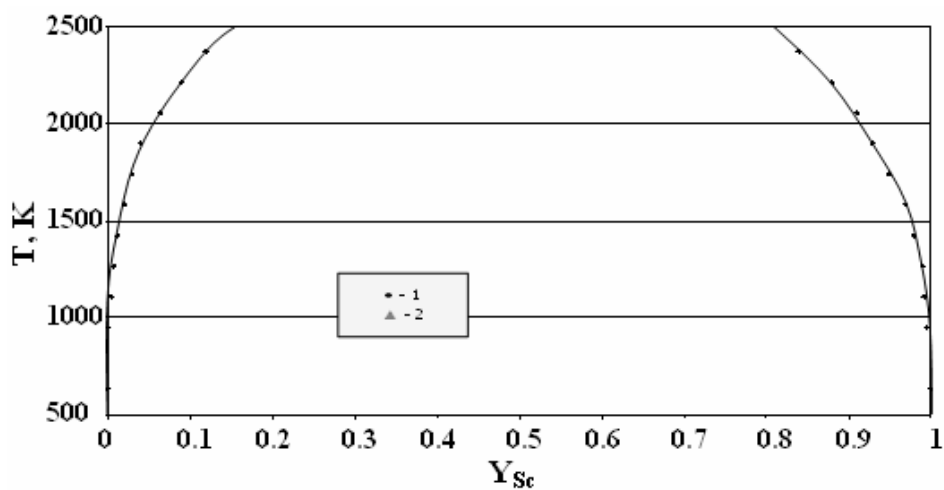


Рис. 5. Рассчитанная кривая солидуса в системе $Y_3Sc_2Ga_3O_{12} - Y_3Ga_2Ga_3O_{12}$:
1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

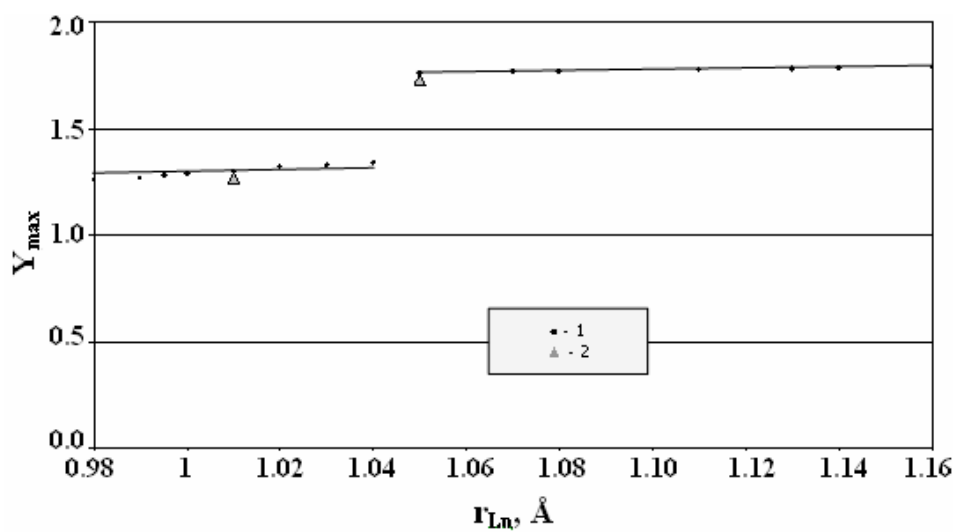


Рис. 6. Зависимость величины y_{max} от радиуса редкоземельного элемента (r_{Ln}) твердых растворов $Ln_3[Sc_yGa_{2-y}]Ga_3O_{12}$: 1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

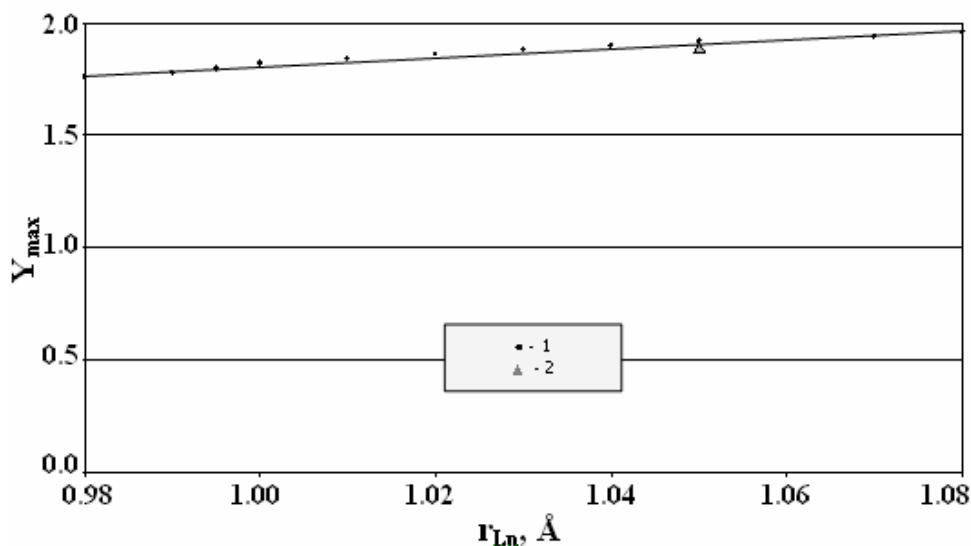
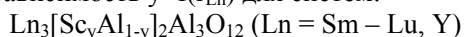


Рис. 7. Зависимость величины y_{max} от радиуса редкоземельного элемента (r_{Ln}) твердых растворов $Ln_3[Sc_yAl_{1-y}]_2Al_3O_{12}$: 1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

Зависимость $y=f(r_{Ln})$ для систем:



выражается уравнением: $y_{max} = 1.983r_{Ln} - 0.171$ (18) (рис. 7).

Хорошее согласие теории с экспериментом является подтверждением работоспособности

выбранной модели расчета. Таким образом, рассчитанные пределы изоморфной смесимости компонентов в октаэдрической позиции системы $Ln_3[Sc_yM_{1-y}]_2M_3O_{12}$ ($M = Al, Ga$) для всего ряда Ln позволяют направленно получать твердые растворы конкретного состава.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кузьмичева, Г. М. Устойчивость кристаллических структур и свойства соединений 4f-элементов с элементами VIa-подгруппы : дис. . . докт. хим. наук : 02.00.04 : защищена 22.06.92 / Кузьмичева Галина Михайловна. – М., 1992. – 602 с.
2. Урусов, В. С. Теория изоморфной смесимости / В. С. Урусов. – М., Наука, 1977. – 251 с.
3. Урусов, В. С. Энергетическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М., Наука, 1978. – 258 с.
4. Кристаллы $Vi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства / Ю. Ф. Каргин [и др.] – М., ИОНХ РАН, 2004. – 238 с.;
5. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta crystallogr. – 1976. – Vol. 32A, № 6. – P. 751–767.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – СПб. : Специальная литература, 1998. – 232 с.
7. Рентгенографическое изучение иттрий – скандий – галлиевых гранатов / Г. М. Кузьмичева [и др.] // Журн. неорганич. химии. – 1989. – Т 34, № 6. – С. 1406–1410.