

УДК 539

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ЗАМЕЩЕНИЯ  
В СТРУКТУРЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО ХИБОНИТА****И.А. Панкин, А.Н. Кравцова, О.Е. Положенцев, А.В. Солдатов**

*МИЦ "Интеллектуальные материалы", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*  
E-mail: akravtsova@sfedu.ru

*Статья поступила 12 декабря 2015 г.*

Проведено исследование локальной атомной структуры вокруг позиций титана в титансодержащем хибоните ( $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ). Рассмотрены структурные модели замещения атомами титана различных позиций алюминия в структуре хибонита. Выполнена оптимизация структурных моделей хибонита на основе теории функционала плотности в приближении псевдопотенциалов с помощью программного кода VASP5.3. Анализ свободных энергий Гиббса систем показал, что наиболее вероятными являются модели дефектов замещения атомами титана позиций алюминия M2 и M4. Для наиболее вероятных структур титансодержащего хибонита проведен расчет спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области за  $K$ -краем титана. Показаны существенные отличия в теоретических спектрах XANES, вычисленных для различных структурных моделей с учетом и без учета геометрической оптимизации. Наблюдаются изменения в интенсивности предкраевой особенности TiK-XANES спектров для различных моделей замещения алюминия титаном, что связано с различной координацией титана в структурных моделях. Изменения в энергетическом положении особенностей спектров оптимизированных моделей согласуются с изменением межатомных расстояний в ближайшем окружении атомов титана.

DOI: 10.15372/JSC20160710

**Ключевые слова:** локальная атомная структура, геологические материалы, хибонит, компьютерное моделирование, теория функционала плотности, спектроскопия XANES.

**ВВЕДЕНИЕ**

Одними из старейших материалов в Солнечной системе являются богатые кальцием и алюминием включения, найденные в хондритовых метеоритах [1]. Хибонит ( $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ) — минерал, найденный в этих включениях. Он может включать в свою структуру значительное количество поливалентных элементов, таких как V, Cr, Fe, а также Ti. Обсуждалось, что хибонит может быть потенциально полезен для определения условий, происходящих в ранней Солнечной системе, в частности, для определения летучести кислорода ( $f_{\text{O}_2}$ ). Для земных образцов для оценки летучести кислорода может быть использовано соотношение  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , что не подходит для кальций-алюминиевых включений хондритовых метеоритов, так как условия их образования приводят к формированию металлического железа. В этом случае обсуждается возможность альтернативной оценки  $f_{\text{O}_2}$  на основе анализа соотношения  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  [2].

Хибонит ( $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ) имеет сложную гексагональную структуру, образованную слоями многогранников, перпендикулярных оси  $c$ , где кальций 12-координированный, а алюминий распре-

делен по пяти (M) позициям. Структуру хибонита последовательно уточняли в работах [3—8]. Структуру хибонита, содержащего атомы титана, обсуждали в работах [6, 8, 9—11].

Цель настоящего исследования заключалась в изучении локальной атомной структуры вокруг позиций титана в хибоните на основе компьютерного моделирования в рамках теории функционала плотности (реализованной в программном коде VASP5.3). В работе рассмотрены дефекты замещения различных атомных позиций алюминия атомами титана, проведена оценка их вероятностей, проанализированы длины связей Ti—O наиболее стабильных структур. Для верификации результатов компьютерного моделирования желательны привлечение экспериментальных методик. Эффективной современной методикой, позволяющей селективно определять трехмерную локальную атомную структуру вокруг определенного типа атомов в материалах без дальнего порядка в расположении атомов, является спектроскопия рентгеновского поглощения в ближней к краю области (спектроскопия XANES — X-ray absorption near-edge structure) [12]. В работе для наиболее стабильных структур титансодержащего хибонита, полученных в результате компьютерного моделирования, рассчитаны и проанализированы теоретические спектры XANES.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Оптимизацию атомной структуры хибонита и титансодержащего хибонита проводили с использованием программного кода VASP5.3 (Vienna *ab-initio* simulation package) [13]. Методы расчета, реализованные в программном комплексе VASP5.3, основаны на теории функционала плотности с использованием периодических граничных условий и приближении псевдопотенциалов, что позволяет значительно уменьшить ресурсоемкость вычислительных задач.

Для моделирования структуры хибонита были использованы псевдопотенциалы типа PAW-PBE (projector augmented-wave Perdew—Burke—Ernzerhof) [14]. Объем элементарной ячейки, параметры векторов трансляции, а также атомные позиции были оптимизированы методом сопряженных градиентов [15]. Самосогласованные (SCF — self-consistent field) циклы электронной плотности рассчитывались с помощью блочной схемы Дэвидсона [16]. Энергетический критерий сходимости циклов ионной релаксации составлял  $0,5 \cdot 10^{-3}$  эВ. Базисный набор плоских волн был ограничен энергией 450 эВ. Сетку в пространстве *k*-векторов генерировали с использованием алгоритма Монкхорста—Пака с размерностью  $11 \times 11 \times 5$  ввиду того, что хибонит имеет гексагональную структуру, и модуль вектора *c* существенно превосходит модули векторов *a* и *b*.

В качестве начальной структуры хибонита ( $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ), предшествующей допированию титаном и оптимизации атомной структуры, использовались две структуры, определенные в [4] и [6]. Хибонит имеет гексагональную структуру (пространственная группа  $P63/mmc$ ) с параметрами решетки  $a = 5,564 \text{ \AA}$ ,  $c = 21,892 \text{ \AA}$ , согласно [4] и  $a = 5,613 \text{ \AA}$ ,  $c = 22,285 \text{ \AA}$ , согласно [6]. Структура хибонита образована слоями многогранников, перпендикулярными оси *c*, в которых кальций 12-координированный, а алюминий распределен по пяти (M) позициям. Литературные источники [4] и [6] используют различную нумерацию атомных позиций (M) алюминия. Кратность и координационные числа атомных позиций структуры хибонита из работы К. Като и др. [4] может быть описана как  $^{[12]}\text{Ca}^{[6]}\text{M}_1^{[4]}\text{M}_2^{[6]}\text{M}_3^{[6]}\text{M}_4^{[5]}\text{M}_5\text{O}_{19}$ , где кратность атомных позиций показана нижними индексами, координационные числа представлены верхними индексами в квадратных скобках. Для более поздних работ, в том числе работы V.V. Vertanec и др. [6], кратность атомных позиций и координационные числа описываются следующим образом:  $^{[12]}\text{Ca}^{[6]}\text{M}_1^{[5]}\text{M}_2^{[4]}\text{M}_3^{[6]}\text{M}_4^{[6]}\text{M}_5\text{O}_{19}$ . Далее в тексте статьи будет использоваться более новая нумерация металлических атомных позиций хибонита из работы [6] и, где необходимо, приводиться соответствие между позициями из работ [4] и [6]. Также отличие в двух рассматриваемых структурах заключается в том, что в работе [6] M2 атомная позиция расщепляется на две симметрично-эквивалентные позиции с половинной занятостью, получаемые путем смещения катиона M2 из центрального положения выше и ниже экваториальной плоскости бипирамиды. При проведении расчетов с использованием структуры из работы [6] не учитывались примеси в минерале ( $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ) низкой концентрации.

Были рассмотрены как многоатомные, так и одноатомные дефекты замещения различных позиций алюминия в структуре хибонита атомами титана.

Расчет спектров поглощения за *K*-краем титана для наиболее вероятных дефектов замещения титаном позиций алюминия, определенных по результатам сравнения свободной энергии Гиббса оптимизированных структурных моделей, был проведен как на основе метода полного многократного рассеяния в формализме функций Грина с использованием *маффин-тин* потенциала для формы кристаллического потенциала (программный код FEFF 9.6.4 [17, 18]), так и полнопотенциального метода конечных разностей [3] (программный код FDMNES [19]). Обновленная версия программного кода FDMNES позволяет существенно сократить вычислительную стоимость/емкость расчетов спектров поглощения в полном потенциале путем использования Sparse Solvers в процессе диагонализации матрицы конечных разностей [20]. Вычисления спектров XANES проводились с использованием обменно-корреляционного потенциала Хедина—Ландквиста с учетом остовной вакансии, созданной электронным переходом.

Моделирование структуры и расчет спектров поглощения осуществлялись с привлечением вычислительных мощностей МИЦ "Интеллектуальные материалы" Южного федерального университета с использованием суперкомпьютера "Блохин".

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе с целью исследования структуры титаносодержащего хибонита проведено моделирование ряда одноатомных и многоатомных дефектов замещения различных неэквивалентных позиций алюминия в структуре хибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ) атомами титана. В качестве исходных моделей структуры хибонита (без примесей титана) рассматривались структуры, полученные в работах К. Kato и др. [4] и V.V. Vermañes и др. [6] (см. раздел "Методика расчета").

На первом этапе были рассмотрены многоатомные дефекты замещения титаном различных позиций алюминия в исходных структурах из работ [4] и [6] (т.е. атомы титана замещали все атомы алюминия, расположенные в рассматриваемой кристаллографически неэквивалентной позиции). Оптимизацию структур с дефектами замещения титана при этом не проводили. В табл. 1 представлены значения свободной энергии Гиббса, рассчитанные с использованием программы VASP5.3 для каждой структурной модели многоатомных дефектов замещения позиций алюминия хибонита (структура из [6]). Было получено, что в случае моделирования многоатомного дефекта замещения наиболее вероятными являются дефекты замещения атомами титана атомов алюминия, расположенных в позиции M5 (в нумерации атомных позиций из работы [6]). Следует отметить, что в случае многоатомного дефекта замещения на элементар-

Т а б л и ц а 1

*Результаты расчета свободной энергии Гиббса для многоатомных дефектов замещения титаном различных неэквивалентных позиций алюминия в структуре хибонита из работы Vermañes и др. [6]*

Тип дефекта	Количество замещений Ti → Al на элементарную ячейку	Свободная энергия Гиббса, эВ	Изменение свободной энергии Гиббса, приходящееся на один атом, эВ
Без замещения	0	-475,1838	—
Ti → M1 (M4)	2	-476,3118	0,5637
Ti → M2 (M5)	2	-479,0056	2,1250
Ti → M3 (M2)	4	-481,5628	1,5948
Ti → M4 (M3)	4	-484,1805	2,2492
<b>Ti → M5 (M1)</b>	12	<b>-501,1238</b>	2,0783

**Примечания.** В первом столбце используется нумерация позиций алюминия из [6], в скобках представлена нумерация соответствующих позиций, использованная в [4]. Также представлены значения разницы полной энергии ячейки без замещений позиций алюминия титаном и ячеек с замещениями (четвертый столбец).

Результаты расчета свободной энергии Гиббса для одноатомных дефектов замещения титаном различных неэквивалентных позиций алюминия в структуре хибонита из [ 6 ]  
(без последующей оптимизации атомной структуры)

Тип дефекта	Количество замещений Ti → Al на элементарную ячейку	Свободная энергия Гиббса, эВ	Изменение свободной энергии Гиббса, приходящееся на один атом, эВ
Без замещения	0	−475,1838	—
Ti → M1 (M4)	1	−475,8631	0,6793
<b>Ti → M2 (M5)</b>	1	<b>−477,0589</b>	<b>1,8752</b>
Ti → M3 (M2)	1	−476,7467	1,5630
<b>Ti → M4 (M3)</b>	1	<b>−477,3215</b>	<b>2,1377</b>
Ti → M5 (M1)	1	−476,5607	1,3769

Примечания. В первом столбце используется нумерация позиций алюминия из [ 6 ], в скобках представлена нумерация соответствующих позиций, использованная в [ 4 ]. Также представлены значения разницы свободной энергии Гиббса ячейки без замещения позиций алюминия титаном и ячеек с замещениями.

ную ячейку хибонита приходится 12 атомов титана при замещениях типа Ti → M5. При этом взаимодействия Ti—Ti могут обеспечивать существенный вклад в полную энергию системы.

Далее были рассмотрены одноатомные дефекты замещения (атом титана замещает только один атом алюминия в определенной кристаллографической позиции в элементарной ячейке хибонита). В рассматриваемых объектах концентрация титана невелика, поэтому одноатомные дефекты замещения являются физическими. В табл. 2 приведены рассчитанные значения свободной энергии Гиббса для структуры хибонита (из работы [ 6 ]), в которой атом титана замещал атомы алюминия, находящиеся в различных кристаллографических позициях. Оптимизацию структуры хибонита после замещения алюминия атомами титана на данном этапе не проводили. Также в табл. 2 представлены изменения свободной энергии Гиббса (разница в значении свободной энергии Гиббса для ячейки без замещения атомов алюминия атомами титана и ячейки с замещением), приходящиеся на один атом. По результатам моделирования одноатомного дефекта замещения Ti → Al установлено, что наиболее вероятным дефектом является дефект замещения атомами Ti атомов Al, расположенных в неэквивалентных позициях M2 и M4 (в нумерации атомных позиций в работе V.V. Vermaes и др. [ 6 ]). При этом изменение свободной энергии Гиббса, приходящееся на один атом титана, в случае одноатомного дефекта замещения оказывается меньшим, чем для многоатомных дефектов, что также можно объяснить существенным вкладом в минимизацию полной энергии системы взаимодействий типа Ti—Ti, которые наблюдаются при моделировании многоатомного дефекта замещения. Одноатомные замещения титаном позиций алюминия в структуре K. Kato и др. [ 4 ] показали, что наиболее вероятными являются дефекты замещения атомами Ti атомов Al в позициях M3 и M5, что соответствует позициям M2 и M4 в нумерации V.V. Vermaes и др. Далее по тексту статьи будет использоваться нумерация позиций из статьи V.V. Vermaes и др.

На следующем этапе была выполнена оптимизация структуры хибонита (CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>), представленной в работе [ 6 ]. По результатам оптимизации не наблюдалось значительных изменений в объеме элементарной ячейки, форме ячейки и атомных позиций по сравнению со значениями, описанными в [ 6 ]. Полученная оптимизированная структура хибонита была использована в дальнейшем для моделирования одноатомных дефектов замещения титана. Модели структуры с замещениями различных атомных позиций алюминия атомами титана также были подвергнуты геометрической оптимизации с использованием программы VASP5.3, что позволило получить энергетически более выгодные и стабильные структурные модели для дефектов замещения алюминия титаном по сравнению с моделями без учета геометрической оптимизации. В табл. 3 представлены результаты моделирования одноатомного дефекта замещения

Т а б л и ц а 3

Результаты моделирования одноатомного дефекта замещения позиций алюминия атомами титана с учетом предварительной геометрической оптимизации начальной структуры хибонита из [ 6 ] и последующей оптимизации структуры с дефектом

Тип дефекта	$a/c$	$V_{\text{эл. ячейки}}$	Свободная энергия Гиббса, эВ	Изменение свободной энергии Гиббса, приходящееся на один атом, эВ
Без замещения (структура из работы [ 6 ])	0,2519	608,04	-475,1838	
Без замещения (после оптимизации)	0,2537	600,24	-475,5174	0,3336
Ti → M1	0,2536	606,22	-477,2446	2,0608
<b>Ti → M2</b>	0,2554	605,60	<b>-477,7217</b>	<b>2,5379</b>
Ti → M3	0,2537	606,43	-477,5788	2,3946
<b>Ti → M4</b>	0,2519	609,11	<b>-477,9515</b>	<b>2,7677</b>
Ti → M5	0,2537	605,39	-477,5784	2,3947

Примечания. Приведены отношения параметров решетки  $a/c$  (второй столбец), объем элементарной ячейки (третий столбец), значения свободной энергии Гиббса (четвертый столбец), разница в свободной энергии Гиббса, приходящейся на один атом титана, по отношению к неоптимизированной структуре без дефектов (пятый столбец).

с учетом предварительной геометрической оптимизации для начальной структуры хибонита и последующей оптимизации структур хибонита с дефектами титана. Для наглядности на рис. 1 представлена гистограмма полученных значений свободной энергии Гиббса для различных одноатомных дефектов замещения позиций алюминия титаном. Из табл. 3 и рис. 1 можно видеть, что по-прежнему наиболее вероятными остаются дефекты замещения атомами алюминия атомов титана, расположенных на позициях M2 и M4. Для моделей замещения титаном позиций M2 и M4 разница в энергии по отношению к структуре без дефектов составляет 2,537 и 2,768 эВ соответственно, по сравнению с 1,875 и 2,138 эВ для моделей замещения, полученных без учета геометрической оптимизации (см. табл. 2). На рис. 2 для различных моделей замещения атомов алюминия титаном представлено отношение векторов трансляции гексагональной ячейки  $a/c$ , а также разница в свободной энергии Гиббса, приходящейся на один атом титана, для структуры с дефектом и структуры без дефекта. Можно видеть, что энергетически более выгодные модели (замещение титаном позиций M2 и M4) подвержены большим дефор-

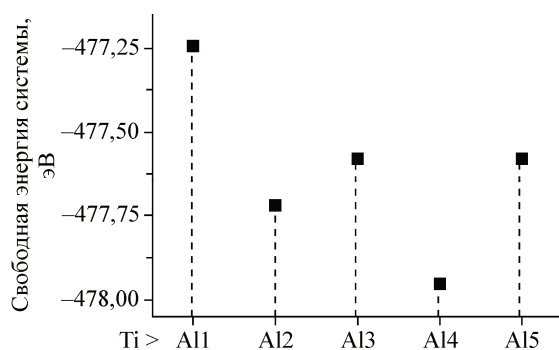


Рис. 1. Свободная энергия Гиббса, полученная для различных одноатомных дефектов замещения различных позиций алюминия титаном с учетом предварительной оптимизации исходной структурной модели хибонита из работы [ 6 ] и последующей оптимизации структуры с дефектом

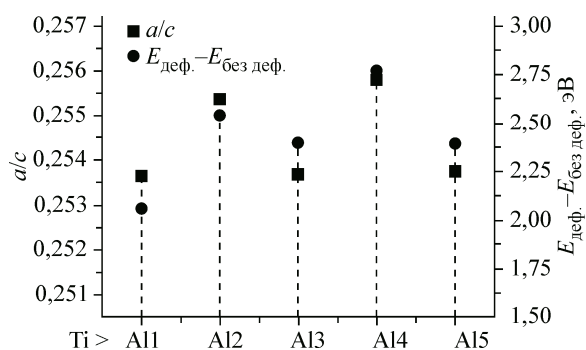


Рис. 2. Отношение параметров элементарной ячейки хибонита ( $a/c$ ) и разница в свободной энергии Гиббса для структуры с дефектом замещения Ti → Al и структуры без дефекта ( $E_{\text{деф.}} - E_{\text{без деф.}}$ ), вычисленные для различных неэквивалентных позиций атомов Al

Т а б л и ц а 4

Параметры решетки хибонита  $a$  и  $c$ , отношение  $a/c$ , объем элементарной ячейки, полученные в результате геометрической оптимизации с учетом одноатомных дефектов замещения различных позиций алюминия титаном

Тип замещения	$a$	$c$	$a/c$	Объем элементарной ячейки
Ti → M1	5,622	22,144	0,2539	606,30
Ti → M2	5,631	22,068	0,2552	606,12
Ti → M3	5,619	22,189	0,2533	606,89
Ti → M4	5,636	22,099	0,2551	609,61
Ti → M5	5,622	22,143	0,2538	605,57

мациям ячейки (большим значениям отношения векторов трансляции  $a/c$ ). В табл. 4 представлены рассчитанные параметры решетки хибонита  $a$  и  $c$ , отношение  $a/c$ , объем элементарной ячейки, полученные в результате геометрической оптимизации с учетом одноатомных дефектов замещения различных позиций алюминия титаном.

В табл. 5 для наиболее вероятных моделей замещения титаном позиций M2 и M4 приведены межатомные расстояния между атомами титана и ближайшими атомами кислорода для начальных (неоптимизированных) структур и структур, полученных в результате оптимизации атомной геометрии. Видно, что в результате оптимизации атомной структуры наблюдаются увеличения

межатомных расстояний Ti—O, что обусловлено большими значениями ионного радиуса атомов Ti в сравнении с Al.

Для верификации параметров структуры, полученных в результате оптимизации атомной геометрии, желательны привлечение экспериментальных методик анализа структуры материалов. Современной методикой, позволяющей анализировать трехмерную атомную структуру вокруг избранного типа атомов в материалах, в том числе и таких, в которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов, является спектроскопия рентгеновского поглощения в ближней к краю области (спектроскопия XANES — X-ray absorption near-edge structure). Недавно спектроскопию XANES успешно применяли для исследования объектов без дальнего порядка в структуре [21, 22] и геологических материалов [23, 24]. Однако следует отметить,

Т а б л и ц а 5

Межатомные расстояния между атомами титана и ближайшими атомами кислорода для начальных (неоптимизированных) структур и структур, полученных в результате оптимизации атомной геометрии\*

Тип замещения	Ближайшие к Ti атомы	Расстояние Ti—O до оптимизации структуры, Å	Расстояние Ti—O после оптимизации структуры, Å	Изменение межатомного расстояния Ti—O в результате оптимизации, Å
Ti → M2	O	1,7802	1,8602	0,0800
	O	1,7802	1,8602	0,0800
	O	1,7802	1,8603	0,0801
	O	2,0012	2,2451	0,2439
	O	2,5405	2,2621	–0,2784
Ti → M4	O	1,8829	1,9998	0,1169
	O	1,8829	1,9998	0,1169
	O	1,8829	2,0000	0,1171
	O	2,0118	2,0817	0,0699
	O	2,0118	2,0819	0,0701
	O	2,0118	2,0820	0,0702

\* Межатомные расстояния Ti—O представлены для энергетически наиболее выгодных структурных моделей замещения титаном позиций M2 и M4.

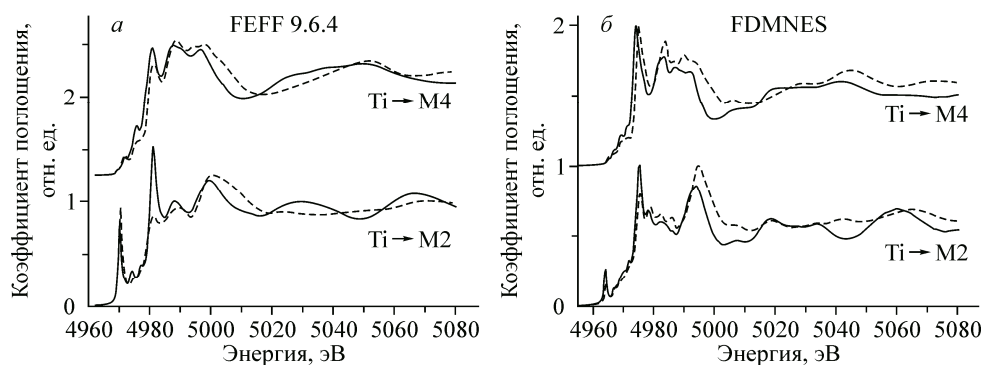


Рис. 3. Теоретические TiK-XANES спектры хибонита, вычисленные для позиций замещения титаном позиций алюминия M2 и M4.

Спектры рассчитаны как для структурных моделей без оптимизации атомной структуры (штриховые линии), так и для моделей с последующей оптимизацией структуры (сплошные линии). Представлены вычисления, выполненные на основе метода полного многократного рассеяния с использованием программы FEFF9.6.4 (а) и полнопотенциального метода конечных разностей FDMNES (б)

что метод выделения структурной информации из экспериментальных спектров ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения не прямой и требует теоретического моделирования спектров XANES. В работе для энергетически наиболее стабильных структур хибонита с замещением позиций алюминия титаном (5-координированный титан в позиции замещения M2 и 6-координированный титан в позиции замещения M4), полученных в результате компьютерного моделирования с использованием программы VASP5.3, проведен расчет теоретических спектров XANES за K-краем титана. XANES спектры вычислены как для структурных моделей, предшествующих оптимизации структуры, так и для структурных моделей с последующей оптимизацией атомной структуры. Полученные спектры представлены на рис. 3.

По результатам моделирования спектров за K-краем титана можно видеть, что спектроскопия XANES оказывается чувствительным методом к изменениям в локальном атомном окружении атомов титана в хибоните в результате геометрической оптимизации. Изменения в форме спектров, а также энергетическом положении основных особенностей наблюдаются как при расчетах в рамках метода полного многократного рассеяния (см. рис. 3, а), так и полнопотенциального метода конечных разностей (см. рис. 3, б). Наблюдается перераспределение интенсивностей (увеличение интенсивности основного максимума — "белой линии") в области края поглощения для структурных моделей дефекта замещения Ti на позиции M2 до и после геометрической оптимизации. Для обоих наиболее вероятных дефектов замещения — атомы Ti на позициях алюминия M2 и M4 — наблюдается тенденция к уменьшению энергетического расстояния между спектральными максимумами при сравнении спектров, рассчитанных для структурных моделей до и после геометрической оптимизации, что, согласно полуэмпирическому правилу Натоли [ 25 ], хорошо согласуется с увеличением расстояний Ti—O. В спектрах XANES за TiK-краем наблюдается увеличение интенсивности предкраевой особенности при уменьшении координации титана. Наличие экспериментальных спектров за K-краем Ti для титансодержащего хибонита в сравнении со спектрами эталонных образцов позволит сделать более детальные выводы о локальной атомной структуре, а также о зарядовом состоянии атомов титана в исследуемых объектах. Более того, ввиду существенной разницы в форме спектров поглощения для двух наиболее вероятных дефектов замещения Ti на позициях M2 и M4, сравнение с экспериментальной кривой позволит дать оценку вероятности обнаружения атомов Ti на позициях M2 и M4 в исследуемых образцах.

## ВЫВОДЫ

Структура минерала хибонита ( $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ) и титансодержащего хибонита изучена на основе теории функционала плотности с использованием псевдопотенциалов, реализованной в программе VASP5.3. Рассчитаны свободные энергии Гиббса систем, в которых атом титана заме-

щает одну из пяти позиций алюминия в хибоните. Получено, что наиболее вероятными моделями структуры титансодержащего хибонита среди рассмотренных являются структуры, в которых атом титана находится в 5-координированной M2 и 6-координированной M4 позиции. Проанализированы параметры решетки и объемы элементарных ячеек для структур с замещениями титаном различных позиций алюминия, наиболее стабильным структурам (структурам с наименьшей свободной энергией) соответствуют более значительные деформации ячейки (большие значения  $a/c$ ) в результате моделирования дефекта замещения. Для наиболее вероятных структур титансодержащего хибонита проведен расчет спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области за  $K$ -краем титана. Показаны отличия в теоретических спектрах XANES, полученных для моделей замещения Ti на позициях M2 и M4 до и после геометрической оптимизации. Смещение максимумов спектров поглощения в сторону меньших энергий, согласно правилу Натоли, хорошо коррелирует с увеличением межатомных расстояний Ti—O, полученных в результате геометрической оптимизации. Наблюдается увеличение интенсивности предкраевой особенности спектров XANES за  $K$ -краем титана при уменьшении координации титана. Для более детального анализа локальной атомной структуры и зарядового состояния атомов Ti в исследуемых образцах необходим сравнительный анализ полученных теоретических спектров XANES за  $K$ -краем титана с экспериментальным спектром.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-05-00580) "Нанодиагностика окружения микроэлементов в геологических материалах: рентгеноспектральное исследование и компьютерное моделирование".

Авторы выражают благодарность А.М. Walker (Университет Лидса, Великобритания) и А.Дж. Берри (Австралийский национальный университет) за сотрудничество.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amelin Y., Krot A.N., Ulyanov A.A., Hutcheon I.D. // Science. – 2002. – **297**. – P. 1678.
2. Anderson Jr. A.T., Crewe A.V., Goldsmith J.R. et al. // Science. – 1970. – **167**. – P. 587.
3. Curien H., Guillemin C., Orcel J., Sternberg M. // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris. – 1956. – P. 2845.
4. Kato K., Saalfeld H. // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen. – 1968. – **109**. – P. 192.
5. Utsunomiya A.A., Tanaka K., Morikawa H. et al. // J. Solid State Chem. – 1988. – **75**. – P. 197.
6. Bermanec V.V., Holtstam D., Sturman D. et al. // Can. Mineral. – 1996. – **34**. – P. 1287.
7. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2004. – **68**. – P. 4485.
8. Nagashima M., Armbruster T., Hainschwang T. // Mineral. Magazine. – 2010. – **74**. – P. 871.
9. Burns R.G., Burns V.M. // J. Geophys. Res. – 1984. – **89**. – P. 313.
10. Beckett J.R., Live D., Tsay F.-D. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1988. – **52**. – P. 1479.
11. Doyle P.M., Schofield P.F., Berry A.J. et al. // Am. Mineral. – 2014. – **99**. – P. 1369.
12. Bunker G. Introduction to XAFS. A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. – UK, Cambridge University Press, 2010.
13. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. – 1996. – **54**, N 16. – P. 11169.
14. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865.
15. Bylander D.M., Kleinmann L., Lee S. // Phys. Rev. B. – 1990. – **42**. – P. 1394.
16. Frank E.L., Daniel W.J., Boisvert W. et al. // Conf. Proceed. – 2010.
17. Rehr J.J., Kas J.J., Vila F.D. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – **12**. – P. 5503.
18. Rehr J.J., Kas J.J., Prange M.P. et al. // Comptes Rendus Physique. – 2009. – **10**, N 6. – P. 548.
19. Joly Y. // Phys. Rev. B. – 2001. – **63**. – P. 125120.
20. Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A. et al. // J. Chem. Theory Comput. – 2015. – **11**, N 9. – P. 4512–4521.
21. Кравцова А.Н., Сучкова С.А., Файн М.Б., Солдатов А.В. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 3. – С. 520.
22. Kravtsova A.N., Lomachenko K.A., Soldatov A.V. et al. // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. – 2014. – **195**. – P. 189.
23. Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов А.В., Берри А.Дж. // Оптика и спектроскопия. – 2011. – **111**, № 6. – С. 992.
24. Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов А.В. и др. // Оптика и спектроскопия. – 2013. – **115**, № 6. – С. 962.
25. Bianconi A., Dell Ariccia M., Gargano A., Natoli C.R. In: Bond length determination using XANES, EXAFS and Near Edge Structure / Eds. A. Bianconi, A. Incoccia, and S. Stipcich. – Berlin: Springer, 1987. – P. 57.