

На правах рукописи



Макаров Валерий Николаевич

**ОПИСАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОКСИДАХ
ЖЕЛЕЗА И АЛЮМОСИЛИКАТАХ, СОСТАВЛЯЮЩИХ
ПРИРОДНЫЕ ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ, НА ОСНОВЕ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА**

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Оренбург – 2022

Работа выполнена на кафедре биофизики и физики конденсированного состояния физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет»

Научный руководитель доктор физико-математических наук,
профессор **Каныгина Ольга Николаевна**

Официальные оппоненты: **Апкарьян Афанасий Саакович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБУН «Институт физики прочности и
материаловедения Сибирского отделения
РАН», руководитель научно-
образовательного центра по
нанотехнологиям

Бородин Илья Николаевич,
кандидат физико-математических наук,
ФГБОУ ВО «Челябинский государственный
университет», старший научный сотрудник
кафедры общей и прикладной физики

Ведущая организация: федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Южный федеральный
университет"

Защита состоится «22» апреля 2022 года в 14:00 час. на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.411.03



Е. В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В последнее время в качестве сырьевых ресурсов для новых функциональных материалов огромный интерес вызывают природные глинистые минералы, которые обладают рядом уникальных свойств. Однако, нативные глины различных месторождений имеют свои особенности строения, минералогических и химических составов, различаются степенью кристалличности, дисперсностью, числом и активностью поверхностных ионообменных центров и представляют собой весьма сложные объекты для изучения и прогнозирования свойств.

Для создания новых функциональных материалов на основе глин необходимо изучить в первую очередь влияние физических внешних воздействий на кристаллические структуры оксидов и алюмосиликатов, составляющих основу глин, разработать методологию простых и быстровыполнимых расчетов энергетических состояний кристаллических решеток оксидов и алюмосиликатов, и их трансформации при внешних воздействиях. Как показывает анализ современной литературы, к наиболее простому и эффективному описанию структурных превращений в глинистых минералах можно отнести энергетический подход, заключающийся в анализе процессов, происходящих в кристаллах при внешних воздействиях, с помощью расчетов энергий взаимодействия ионов.

К основным достоинствам энергетического подхода для описания структурных превращений в кристаллах оксидов при внешних воздействиях можно отнести:

1. использование простых расчетов (например, расчет ионной энергии в кристаллах оксидов);
2. использование малого количества физических характеристик (по сравнению с механическим и термодинамическим подходами);
3. возможность анализа сложных объектов исследования, таких как природные алюмосиликаты в многокомпонентных глинах;
4. отсутствие необходимости изготовления специальных образцов для экспериментального исследования.

Одним из наиболее перспективных внешних воздействий, позволяющим контролировать структурные трансформации в глинистых минералах, по современным представлениям, является СВЧ-поле. В данной области ведутся многочисленные теоретические и прикладные исследования.

Автор диссертации использует энергетический подход для описания структурных превращений в кристаллах оксидов железа и слоистых алюмосиликатах (монтмориллонита и каолинита) при воздействии СВЧ-поля. Полученные результаты актуальны для разработки технологий получения новых функциональных материалов.

Энергетический подход к описанию структурных превращений в кристаллах глинистых минералов включает формирование методики расчета постоянных Маделунга для кристаллов с тетрагональной и ромбической сингонией. Постоянная Маделунга A_M играет важную роль в понимании

свойств и поведения кристаллических твердых тел, поскольку связывает электростатический потенциал в ионных кристаллических решётках с их параметрами. Величина A_M является ключевым параметром, определяющим ионную энергию и стабильность кристаллической структуры.

Исследования в области расчета постоянной Маделунга можно разделить на два класса. Первый связан с повышением скорости расчета постоянных Маделунга и предполагает разработку новых алгоритмов расчета с более быстрой сходимостью рядов. Второе направление развивает методики расчетов постоянных Маделунга для сложных кристаллических структур. В диссертационной работе автор развивает первое направление, путем усовершенствования метода Харрисона.

Расчет постоянной Маделунга применяется к сложным органическим соединениям и полимерам, что свидетельствует об актуальности этого направления не только для физики конденсированного состояния, но и, например, для нефтехимии и фармацевтики.

Цель работы: исследовать структурные превращения, протекающие при воздействии СВЧ-поля в кристаллах природных оксидов и алюмосиликатов, составляющих основу природных глин, и описать их на основе энергетического подхода.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Обосновать экспериментальные результаты исследования структурных (полиморфных) превращений оксида железа в СВЧ-поле путем расчета энергии ионной связи в элементарных ячейках;
2. Разработать метод расчета постоянных Маделунга для кристаллов с тетрагональной и ромбической сингониями для определения энергии связи ионов в элементарных ячейках кристаллов оксидов;
3. Рассчитать значения энергии активации ионов для описания экспериментального результата поэтапной аморфизации элементарной ячейки монтмориллонита в СВЧ-поле;
4. Провести квантово-механический расчет воздействия СВЧ-поля на кристаллическую структуру каолинита в рамках моделирования электронной структуры из первых принципов.

Научная новизна работы

В результате проведенных исследований были получены следующие новые результаты:

1. Впервые с помощью расчетов энергий элементарных ячеек магнетита, гематита и маггемита спрогнозирована возможность реализации полиморфного превращения в оксидах железа Fe_2O_3 типа магнетит (гематит) – маггемит в СВЧ-поле.
2. Выполнен расчет значений энергии активации ионов в процессе аморфизации (перестройки) элементарной ячейки монтмориллонита в СВЧ-поле. Впервые установлено, что процесс аморфизации монтмориллонита проходит в 4 этапа. Определены затраты энергии, необходимые для реализации каждого этапа: 1 этап - $304 \div 326$ кДж/моль, 2 этап - $482 \div 610$ кДж/моль, 3 этап - $1948 \div 2260$ кДж/моль. Для наиболее энергозатратного

четвертого этапа, сопровождающимся разрывом ковалентных связей, энергия активации выхода ионов составляет $3331 \div 4586$ кДж/моль.

3. Усовершенствована методика Харрисона, что позволяет рассчитывать значения постоянных Маделунга для кристаллов не только с кубической, но и с тетрагональной и ромбической сингониями, т.е. делает возможным определение энергии ионной связи в элементарных ячейках кристаллов глинистых минералов. На основе этой методики разработана программа для ЭВМ, выполняющая расчет постоянной Маделунга для кристаллов с кубической и тетрагональной сингониями.

4. Предложен принцип подбора показателей Борна для ионов (Si^{+4} , Ti^{+4} , Fe^{2+} , Fe^{3+}), входящих в химический состав оксидов монтмориллонитовой глины.

5. Экспериментально и путем квантово-механического расчета установлено, что в элементарной ячейке каолинита в СВЧ-поле в сухой среде разрыва ковалентных связей не происходит.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость диссертационной работы состоит в развитии энергетического подхода при описании и прогнозировании структурных превращений в кристаллах оксидов и алюмосиликатов, составляющих основу природных глин, при воздействии СВЧ-поля. Математические модели, предложенные автором диссертации, позволяют осуществлять компьютерное моделирование параметров кристаллов оксидов с помощью матриц компактного описания и базовых кристаллических структур.

Разработана программа для ЭВМ, позволяющая рассчитывать постоянные Маделунга для кристаллов с кубической и тетрагональной сингонией, которая потенциально может быть использована и для кристаллов с ромбической сингонией. Представлен алгоритм расчета постоянных Маделунга для кристаллов с ромбической сингонией.

Автором диссертации показано, что деформационное полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит без разрывов химических связей, при небольших изменениях параметров элементарной ячейки. Энергия ионной связи элементарной ячейки маггемита меньше, чем для гематита и магнетита, что подтверждает энергетическую основу такого превращения. По результатам расчета предложен механизм полиморфных превращений за счет увеличения длины межионных связей.

Автором диссертации проведен энергетический анализ четырех этапов аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита, что делает принципиально возможной реализацию процессов создания материалов с заданной степенью кристалличности и трансформации природных оксидов в новые функциональные материалы.

Расчеты взаимодействия СВЧ-полей с кристаллами монтмориллонита и каолинита обусловлены, в частности, потребностью развития детальной научно-исследовательской базы для разработки технологий использования богатых минеральных ресурсов Оренбургской области и ближних районов России в производстве новых функциональных материалов.

Методология и методы исследования

Методологическая основа проведенных теоретических исследований:

- энергетический подход к описанию и прогнозированию полиморфных и фазовых превращений в оксидах и алюмосиликатах в СВЧ-поле;
- теория рядов; теория матриц; метод матричной математической модели описания кристаллов; метод Харрисона, как основа для разработки программы расчета постоянных Маделунга для кристаллов с кубической и тетрагональной сингонией;
- моделирование из первых принципов электронной структуры для квантово-механического расчета кристалла каолинита.

Экспериментальные методы исследований:

- обработка дисперсных глинистых систем в СВЧ-поле при различных условиях;
- рентгенофазовый анализ дисперсных глинистых систем до и после воздействия в СВЧ-поле;
- дифференциальный термический анализ дисперсных глинистых систем до и после воздействия в СВЧ-поле.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанное теоретическое обоснование полиморфного превращения в оксидах железа типа магнетит-гематит – маггемит в СВЧ-поле позволяет установить уменьшение энергии ионной связи в элементарных ячейках оксидов железа на 20 и 30% соответственно.

2. Процесс аморфизации элементарной ячейки монтмориллонита в СВЧ-поле представляет собой 4-х этапный процесс: 1 этап - перестройка кислородного октаэдра по кристаллографической плоскости (100) путем выхода иона кислорода и иона гидроксильной группы; 2 этап - перестройка кислородного тетраэдра по кристаллографической плоскости (210) при выходе иона кислорода; 3 этап - интенсивная аморфизация кристаллической решетки по кристаллографическим плоскостям (003) за счет выхода ионов кислорода и ионов гидроксильной группы; 4 этап - аморфизация кристаллической решетки по кристаллографическим плоскостям (310, 142) при выходе иона кислорода и иона алюминия или кремния с разрывом ковалентных связей.

3. Усовершенствованный метод Харрисона, имеющий высокую сходимость решетчатых сумм, простое математическое исполнение, высокую в рамках поставленных задач точность и простой перенос метода в программу для ЭВМ, позволяет рассчитывать постоянные Маделунга для кристаллов с кубической, тетрагональной и ромбической сингониями.

4. С помощью экспериментальных и теоретических исследований с использованием моделирования *ab initio* электронной структуры кристалла каолинита, получено доказательство того, что в элементарной ячейке каолинита, при воздействии СВЧ- поля мощностью 800 Вт при частоте 2,45 ГГц, не происходит разрыва ковалентных связей.

Степень достоверности

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обеспечена высоким уровнем строгости разработанных математических

моделей, использованием в экспериментах гостированных и апробированных методик измерения, применением компьютерных методов анализа и обработки экспериментальных данных, а также публикациями в высокорейтинговых изданиях, которые включают независимую экспертизу, проведенную при рецензировании статей. Исследования проведены по стандартным проверенным методикам и общепринятым теоретическим подходам, подтверждены воспроизводимостью экспериментальных результатов.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: VII и IX Международная школа «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, г. Тольятти (2016, 2019); VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи НАНО 2016, г. Москва (2016); Proceedings of the 14th Sino-Russia symposium on advanced materials and technologies, Санья, Китай (2017); Международная молодежная научная конференция «Студенческие научные общества - экономике регионов», г. Оренбург (2018); Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», г. Москва (2018); VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», г. Москва (2019); 8-я Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», г. Москва (2019); Материалы Всероссийской научно-методической конференции «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры», г. Оренбург (2018, 2019, 2020); X Международная российско-японская конференция «Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials» г. Оренбург (2020).

Личный вклад автора

Автор диссертации принимал участие в написании статей и создании программы для ЭВМ совместно с научным руководителем д. ф.-м. н Каныгиной О.Н. Работа выполнялась на кафедре биофизики и физики конденсированного состояния физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургского государственного университета» в соответствии с тематическими планами НИР.

Основные результаты диссертационной работы получены лично автором и опубликованы в соавторстве с научным руководителем д. ф.-м. н Каныгиной О.Н. Автор диссертации рассчитал на основе энергетического подхода ионные энергии для элементарных ячеек магнетита, гематита и маггемита и доказал возможность реализации этих полиморфных превращений; усовершенствовал метод Харрисона, который теперь позволяет рассчитывать постоянные Маделунга для кристаллов с тетрагональной и ромбической сингониями. На этой основе разработана программа для ЭВМ, позволяющая рассчитывать значение постоянной Маделунга кристаллов с тетрагональной сингонией.

Автором диссертации с участием научного руководителя д. ф.-м. н Каныгиной О.Н. описана модель 4-х этапной аморфизации элементарной ячейки монтмориллонита в СВЧ-поле, доказанная экспериментально; произведен квантово-механический расчет (используя моделирование *ab initio* электронной структуры кристалла) воздействия СВЧ-полей на кристаллическую структуру каолинита.

Участие в научных проектах

Автор диссертации входил в состав коллективов по выполнению следующих научных проектов: «Новые оптико-математические методы анализа структурных вариаций дисперсных и наноструктурированных систем» (Грант РФФИ и правительства Оренбургской области № 17-42-560069); «Физико-химические принципы процессов СВЧ-консолидации каолинитов» (Грант РФФИ и правительства Оренбургской области №19-43-560001).

Лауреат премии Губернатора Оренбургской области для талантливой молодежи в 2016 году (Указ Губернатора Оренбургской области от 21 ноября 2016 года № 678-ук) за работу «Идентификация ферромагнитных и сегнетоэлектрических свойств материалов на основе теории подобия», результаты которой были включены в диссертацию.

Публикации

Материалы диссертации были опубликованы в 18 печатных работах, из которых 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus, 3 статьи из перечня рекомендованных ВАК, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 196 наименований, и трех приложений. Общий объем диссертации составляет 134 страниц и содержит 61 рисунок и 17 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбора темы диссертационной работы, сформулированы основные цели и конкретные задачи исследования, представлены научные положения, выносимые на защиту, приведены полученные автором теоретические и практические результаты.

Первая глава «Структурные превращения в кристаллах оксидов и алюмосиликатов, основных глинистых минералов, при внешних воздействиях. Литературный обзор» содержит описания особенностей природных глинистых минералов и их применимость для создания новых функциональных материалов. В первой части главы приведен обзор структурных превращений в кристаллах оксидов при разных видах физического воздействия (высокая и криогенная температура, ультразвук, радиация, электромагнитное излучение).

Во второй части главы описаны современные представления об энергетическом подходе, его роли в науке, а также основные преимущества

по сравнению с другими методами описания структурных превращений в оксидах глинистых минералов. Сделан обоснованный вывод о том, что направление развития энергетического подхода, описывающего структурные превращения в кристаллах оксидов, происходящие при электромагнитном взаимодействии, является самым актуальным и наименее проработанным.

Во второй главе «Описание структурных превращений в кристаллах оксидов с использованием постоянных Маделунга» приведены результаты расчетов энергетических характеристик элементарных ячеек полиморфных превращений в оксидах железа в СВЧ-поле (магнетит-гематит – маггемит), хорошо коррелирующие с результатами экспериментальных исследований.

Описана методика эксперимента по обработке порошка оксида железа в СВЧ-поле. Исходная проба P0 представляла собой порошок, состоящий из среднedisперсных (с эффективным диаметром менее 30 мкм) частиц оксида железа α -Fe₂O₃ марки ХЧ. Объемная доля аморфной части составляла около 30%, влажность порошка не превышала 0,3%. Пробу P0 подвергали воздействию микроволнового излучения в течение 10 минут во влажной воздушной среде и получали пробу P1. Источником поля служила микроволновая система с магнетроном, излучающим на частоте 2,45 ГГц. Все образцы размещали на вращающейся пластине для усреднения условий воздействия поля.

Фазовые превращения отслеживали методами рентгенографии. Качественный фазовый состав проб P0 и P1 определяли методом порошковой дифрактометрии на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 с геометрией съемки по Бреггу-Брентано в интервале углов дифракции от 15 до 100° с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Размеры и форма частиц после СВЧ-обработки практически не изменились; более 90% частиц сохранили эффективные диаметры от 1 до 30 мкм, менее 10% - агломерировали, увеличившись до 90-120 мкм.

Сравнение дифрактограмм до (P0) (рис. 1.а) и после облучения в СВЧ-поле (P1) (рис. 1.б) показало наличие полиморфных превращений. Обе дисперсные системы содержали значительное количество аморфной фазы, о чем свидетельствовал высокий уровень фона.

Установлено, что в результате микроволнового облучения доля кристаллической фазы гематита α -Fe₂O₃ снижается на 40%, но при этом общее количество кристаллических составляющих увеличивается из-за образования новой модификации – маггемита γ -Fe₂O₃. Образуется двухфазная гематит-маггемит содержащая система, в которой объемная доля маггемита составляет около 50%. Для описания полиморфного превращения использован усовершенствованный метод Харрисона.

Усовершенствованный метод Харрисона - это способ описания кристаллической структуры с учетом симметрии куба, позволяющий сократить объем исходных данных, характеризующих трехмерную структуру вещества, а также улучшить сходимость рядов. Способ усовершенствования метода Харрисона [1] был предложен Сычевым М.С. в [2]. Автором диссертации метод Харрисона дополнен и переосмыслен для вычисления

постоянных Маделунга для кристаллов с сингониями средней категории симметрии. Для анализа первого этапа структурных превращений были рассчитаны постоянные Маделунга для кубических сингоний оксидов, содержащихся в монтмориллонитовой глине Оренбургской области, химический состав которой представлен в таблице 1.

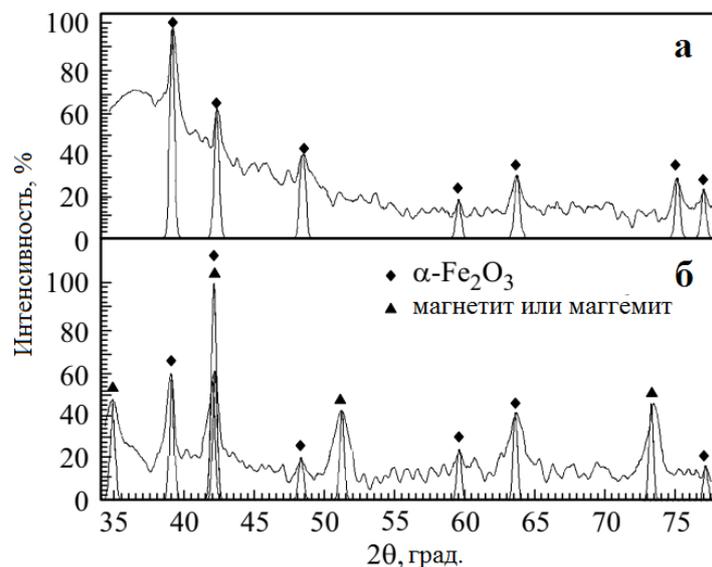


Рис. 1. Дифрактограммы оксида железа в исходном состоянии (а) и после воздействия СВЧ-поля (б)

По первичным дифрактограммам построены штрих-дифрактограммы (рис.2).

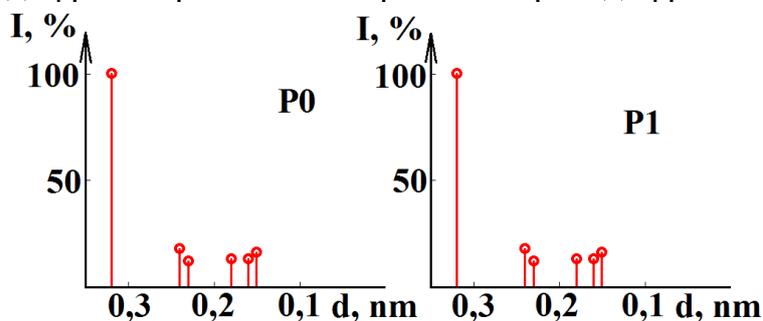


Рис. 2. Штрих-дифрактограммы оксида железа для P0 (вверху) и P1 (внизу).

Таблица 1. Химический состав монтмориллонит содержащей глин,

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.	Σ, %
55,90	9,51	0,86	18,63	0,72	2,05	1,90	3,24	7,08	99,89

где п.п.п. – потери при прокаливании.

Для расчета энергии ионной связи в кубических элементарных ячейках использована формула Борна-Ланде:

$$U = -\frac{A_M \cdot N_a \cdot k \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2}{r_{ce}} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (1)$$

где: A_M – постоянная Маделунга,

$N_a = 6,022 \cdot 10^{23}$, моль⁻¹ – число Авагадро,

$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \approx 9 \cdot 10^9$, Н·м²/Кл² – кулоновская постоянная в системе СИ,

Z^+ и Z^- , 10⁻¹⁹ Кл – приведенные заряды положительного и отрицательного иона,

$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$, Кл – элементарный заряд,

$r_{св}$, нм – длина энергии связи,

n – показатель Борна.

Формула (1) используется для расчета энергии связи в ионных кристаллах двухкомпонентных систем. С учетом подобия электронного строения химических структур предложено, что химические элементы в третьей и четвертой группе четвертого ряда будут формировать ионы с показателем Борна $n=8$, а для химических элементов восьмой группы четвертого ряда $n=9,5$.

Результаты расчета энергии связи по формуле (1) и их экспериментальные значения приведены в таблице 2.

Видно, что минимальное расхождение расчетных данных с экспериментальными наблюдается для оксидов FeO, MgO, TiO₂, CaO и K₂O (от 1 до 5%), а максимальное – для Fe₂O₃ (11%). Вероятно, максимальное расхождение для Fe₂O₃ объясняется тем, что в этой решетке существует два типа связи – ионная и ковалентная, при этом доля ковалентной связи составляет около 56%. Следовательно, подход подбора значений показателя Борна вполне удовлетворителен и пригоден для качественной оценки описания структурных превращений в оксидах. Небольшие расхождения расчетных данных с экспериментальными (около 5%) свидетельствуют о применимости метода Харрисона для кубических сингоний.

Таблица 2. Энергии связей рассматриваемых оксидов

Оксид	Результат расчета U , кДж/моль	Результат эксперимента U_0 , кДж/моль	Расхождение расчетных данных с экспериментальными ϵ , %
FeO	- 3 917	- 3 865 [3, 4]	1
Fe ₂ O ₃	- 13 136	- 14 774 [4]	11
TiO ₂	- 12 680	- 12 054 [4]	5
K ₂ O	- 2 333	- 2 232 [3]	5
CaO	- 3 533	- 3 401 [3]	4
Na ₂ O	- 2 650	- 2 478 [3]	7
MgO	- 3 954	- 3 791 [3]	4

Усовершенствованный автором диссертации метод Харрисона можно использовать для расчета сингоний средней и низшей категорий симметрии: тетрагональной и ромбической. Пусть a , b и c – параметры кристаллической решетки, при этом $a \neq b \neq c$ для ромбической и $a \neq b = c$ – для тетрагональной сингонии. Тогда для расчета энергии ионного взаимодействия нужно привести исходную кристаллическую решетку к кубической:

$$\begin{cases} \tau = a \cdot n_1 \\ \tau = b \cdot n_2 \\ \tau = c \cdot n_3 \end{cases} \quad (2)$$

где τ – сторона большого куба, используемого для расчета методом Харрисона;

n_1, n_2, n_3 – количество кристаллических решеток, составляющих куб, при этом (рис. 3) $n_i \in \mathbb{N}$.

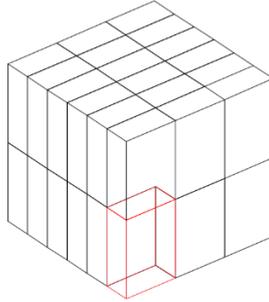


Рис. 3. Куб, сложенный из элементарных ячеек с ромбической сингонией. В качестве примера взяты параметры ячейки $a=10$ пм; $b=5$ пм; $c=15$ пм; при этом $n_1=3, n_2=6, n_3=2$; $\tau=30$ Å.

Сторона большого куба представляет собой наименьшее общее кратное для количества кристаллических структур, составляющих куб:

$$\text{НОК}(a, b) = \tau - \text{для тетрагональной сингонии};$$

$$\text{НОК}(a, b, c) = \tau - \text{для ромбической сингонии}.$$

Тогда количество элементарных ячеек вдоль направления a, b и c :

$$n_1 = \frac{\tau}{a}; n_2 = \frac{\tau}{b}; n_3 = \frac{\tau}{c}. \quad (3)$$

Дальнейшие рассуждения применимы только к тетрагональной сингонии. На следующем этапе нужно увеличить число строк и столбцов матрицы, относительно количества элементарных ячеек вдоль параметров кристаллической решетки, для описания большого куба и формирования структурных матриц, матриц электрического заряда и универсальных количественных матриц. Для этого найдем число строк и столбцов матрицы:

$$\begin{aligned} & (a_1 \cdot n_1 - (n_1 - 1) \times c_1 \cdot n_3 - (n_3 - 1)) \\ & (n_1(a_1 - 1) \times n_3(c_1 - 1)) = (a_2 \times c_2) \end{aligned} \quad (4)$$

где a_1 и c_1 – число строк и столбцов для исходных матриц;

a_2 и c_2 – число строк и столбцов для матриц, описывающих большой куб.

Для формирования квадратных матриц должно выполняться условие:

$$n_1(a_1 - 1) = n_3(c_1 - 1) \text{ или } n_3 = n_1 \frac{a_1 - 1}{c_1 - 1}. \text{ Если данное условие не выполняется,}$$

используется соотношение:

$$c_3 = a_3 = \max(a_2, c_2), \quad (5)$$

где a_3 и c_3 – число строк и столбцов соответственно для матриц, описывающих большой куб, при невыполнении условия формирования квадратных матриц.

Далее формируются структурные матрицы, матрицы электрического заряда и универсальная количественная матрица размерностью a_2 и c_2 (или a_3 и c_3 при невыполнении условия формирования квадратных матриц). Применяем алгоритм метода Харрисона и вычисляем постоянную Маделунга. Величина постоянной Маделунга рассчитывается для большого куба (рис. 3), поэтому найдем переход к постоянной Маделунга для элементарной ячейки с тетрагональной сингонией:

$$A_{M(темп.)} = \frac{A_{M(куб.)}}{n_1^2 \cdot n_3}. \quad (6)$$

Описанный метод предполагает некоторую величину систематической ошибки, когда не выполняется условие формирования квадратных матриц, но величина ошибки незначительна. В качестве примера приведены вычисленные значения A_M для элементарной ячейки оксида титана со структурой рутила.

Для оксида титана со структурой рутила расчетное значение $A_M = 2,28388$; сравнение его с экспериментальными значениями приведено в таблице 3.

Расхождение в результатах не превышает 12%, следовательно, усовершенствованный метод Харрисона можно использовать для расчета постоянных Маделунга у кристаллов с тетрагональной сингонией. Метод реализован автором диссертации в программе для ЭВМ «Расчет постоянной Маделунга для кубических и тетрагональных сингоний» (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020611518).

Таблица 3. Сравнение экспериментальных результатов с результатами расчета для ячеек со структурой рутила

Химическое соединение	Эксперимент			Расчет	
	Энергия ионной связи, кДж/моль	Значение A_M	Среднее значение A_M	A_M	Относительная ошибка, ε , %
TiO ₂	- 13 347 [5]	2,61602	2,53233	2,28388	12
	- 12 493 [5]	2,44863			

При рассмотрении кристаллов с ромбической сингонией можно использовать формулу (4) для формирования размерности матрицы при описании большого куба. Основной сложностью является расчет количества базовых кристаллических структур (БКС), чтобы формировалась кубическая структура. Для этого можно использовать условие:

$$L = \max(a_2, c_2). \quad (7)$$

Далее, для расчета постоянной Маделунга большого куба значение параметров элементарной ячейки ромбической сингонии находится как:

$$A_{M(\text{ромб.})} = \frac{A_{M(\text{куб.})}}{n_1 \cdot n_2 \cdot n_3}. \quad (8)$$

Для подтверждения возможности полиморфных превращений в оксидах железа необходимо было провести расчет ионной энергии решетки маггемита и сравнить его с энергиями ионной связи в элементарных ячейках гематита и магнетита. Расчет ионной энергии проводился по формуле Борна-Ланде (1) для бинарных систем. Значение показателя Борна для маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) составило 8,25. Поскольку элементарная ячейка маггемита имеет кубическую сингонию для расчета постоянной Маделунга использована программ ЭВМ «Расчет постоянной Маделунга для кубических и тетрагональных сингоний». Получено значение постоянной Маделунга: $A_m = 3,27247$. Расчет показал, что значение ионной энергии элементарной ячейки маггемита составляет – 13 136 кДж/моль. Сравнение полученного значения энергии с энергиями ионной связи в элементарных ячейках гематита и магнетита, взятыми из литературных источников, приведено в таблице 4.

Таблица 4. Сравнение ионной энергии элементарных ячеек оксидов железа

Оксид	Значение энергии ионной связи, кДж/моль
Гематит	14 774 [6]
Магнетит	18 788 [6]
Маггемит	13 136

Как видно, энергия ионной связи элементарной ячейки маггемита меньше, чем для гематита и магнетита, следовательно, такое превращение энергетически оправдано. Деформационное полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит без разрывов химических связей при небольших изменениях параметров элементарной ячейки. Энергия активации таких процессов мала, поэтому стали возможны «быстрые» полиморфные превращения, сопровождающиеся увеличением длины межионных связей. Подтверждением данного способа получения маггемита стало получение патента на изобретение [7].

В третьей главе «Модель аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита» описан расчет энергии активации ионов в результате аморфизации (перестройки) элементарной ячейки монтмориллонита в СВЧ-поле.

В качестве объекта экспериментального исследования выбрана природная монтмориллонитовая глина, химический состав которой приведен в работе [8]. После механического обогащения (рассеивания на сите с ячейками размером 160 мкм) более 50% объема порошка составляют частицы монтмориллонита. Порошковые пробы (P0) подвергали микроволновому облучению (источником СВЧ-поля являлся магнетрон с частотой излучения 2,45 ГГц, мощность микроволновой установки 750 Вт) в течение 10 минут в различных условиях. Все образцы размещали на вращающейся пластинке для усреднения условий нагрева. В первом случае (P1) частицы порошка слоем

толщиной 10 мм в кювете облучали в воздушной среде. Во втором случае пробу (P2) облучали во влажной среде (при увеличении парциального давления водяных паров в воздухе до 2 раз и влажностью $70 \pm 5\%$). Третья проба (P3) представляла собой однородную пластичную керамическую массу, состоящую из таких же частиц глинистых минералов и 10% (мас.) воды затворения кислотностью $pH = 7$. Массу образцов до и после обработки СВЧ-полем взвешивали на аналитических весах с точностью до 10^{-4} г. Температуру проб после облучения измеряли с помощью бесконтактного инфракрасного пирометра TemPro 900 (его погрешность в диапазоне от 0 до 900°C составляет 1,5 %; время отклика 0,5 секунды). Съемку дифрактограмм проводили на аппарате ДРОН-3М в режиме отражения (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения со скоростью 1 град./мин в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° . Среднеквадратичное отклонение угловой координаты дифракционного пика не превышало $0,02^\circ$. Штрих-дифрактограммы для всех проб представлены на рис. 4.1-4.3.

В процессе проведения эксперимента велся контроль за размерами частиц в порошковых пробах. Было выявлено, что размер частиц в порошковых пробах до и после облучения в СВЧ-поле практически не изменился.

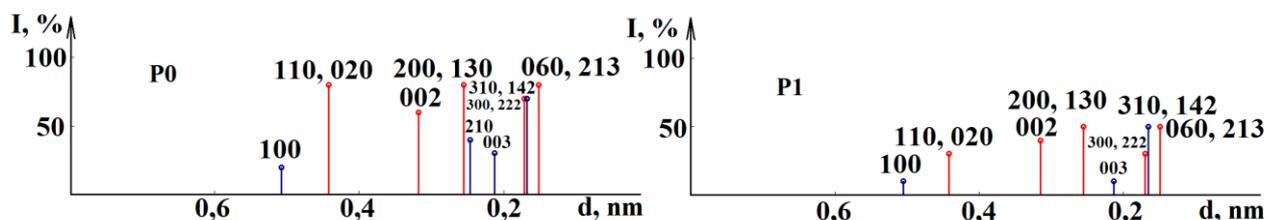


Рис. 4.1. Штрих-дифрактограммы для проб P0 (слева) и P1 (справа) с указанием индексов дифракционных максимумов. При воздействии СВЧ-полей на P1 - интенсивность дифракционных максимумов убывает, и исчезает отражение от плоскости (210)

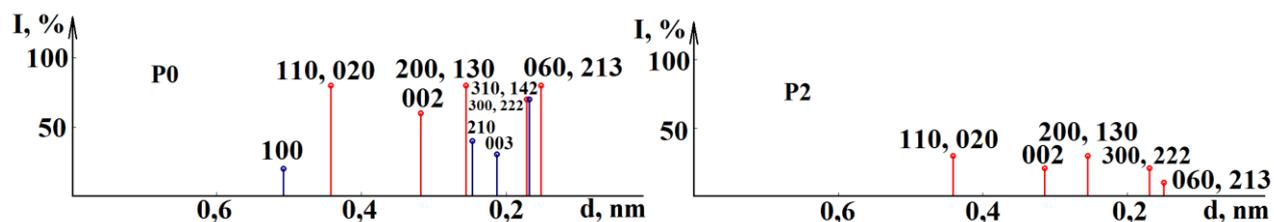


Рис. 4.2. Штрих-дифрактограммы для P0 (слева) и P2 (справа). При воздействии СВЧ-полей на P2 - интенсивность дифракционных максимумов значительно убывает, и исчезает отражение от плоскостей (100), (210), (003), и (310,142)

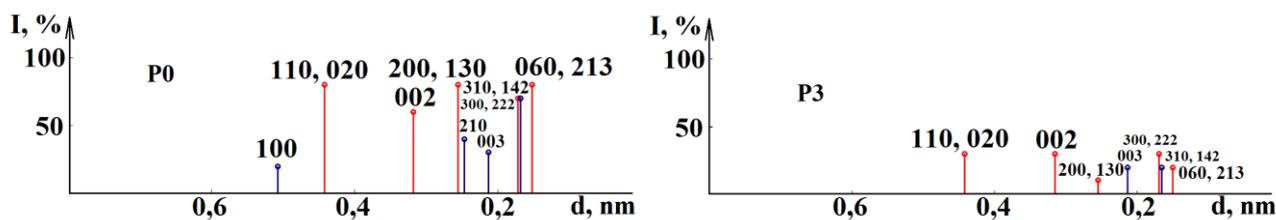


Рис. 4.3. Штрих-дифрактограммы для P0 (слева) и P3 (справа). При воздействии СВЧ-полей на P3 - интенсивность дифракционных максимумов убывает (сопоставима с P1), и исчезает отражение от плоскостей (100) и (210)

Метод расчета состоял в определении энергии активации для выхода ионов, находящихся в кристаллографических плоскостях, которые «исчезали» в дифрактограммах, и сопоставлении этих энергий с результатами экспериментов, которые проводились в [8]. Полученные значения энергий активации выхода ионов для рассматриваемых кристаллографических плоскостей приведены в таблице 5.

Таблица 5. Энергия активации удаления ионов из кристаллографических плоскостей

Индексы плоскости, (hkl)	Ионы, покидающие элементарную ячейку	Энергия активации выхода ионов, кДж/моль
100	O, OH	304 ÷ 326
210	O	482 ÷ 610
003	O, OH	1948 ÷ 2260
310, 142	O, (Si, Al)	3331 ÷ 4586

Расчеты показали, что значения энергий активации выхода ионов из плоскостей с индексами (100) и (210) близки. На порядок больше требуется энергии для разупорядочения кристаллической структуры по направлениям кристаллографических плоскостей (003) и (310, 142).

Согласно результатам рентгенофазового анализа и расчетам процесс аморфизации элементарной ячейки (изменение упорядочения кристаллической структуры по кристаллографическим плоскостям) монтмориллонита проходит в четыре этапа. Визуализация этих этапов представлена на рис. 5. Моделирование проводилось в программе Cinema 4D.

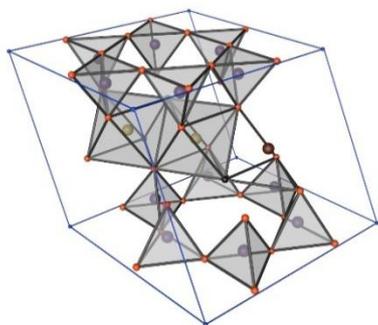


Рис. 5.а. Первый этап аморфизации ячейки монтмориллонита; выход ионов из плоскости (100)

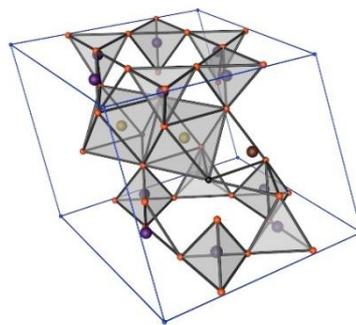


Рис. 5.б. Второй этап аморфизации ячейки монтмориллонита; выход ионов из плоскости (210)

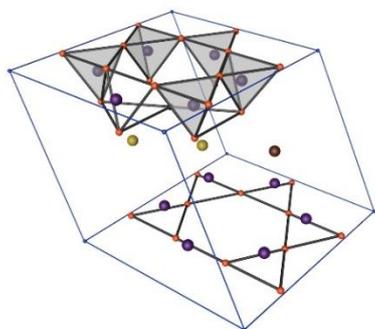


Рис. 5.с. Третий этап аморфизации ячейки монтмориллонита; выход ионов из плоскости (003)

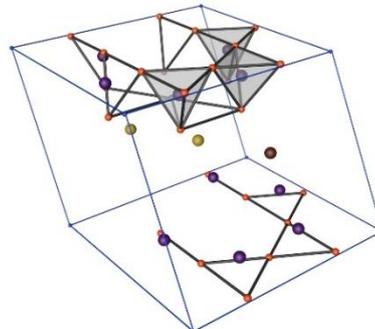


Рис. 5.д. Четвертый этап аморфизации ячейки монтмориллонита; выход ионов из плоскостей (310, 142)

На первом этапе происходит перестройка кислородного октаэдра по кристаллографической плоскости (100) путем выхода иона кислорода и иона гидроксильной группы (рис. 5.a). На втором этапе происходит перестройка: кислородного тетраэдра по кристаллографической плоскости (210) при выходе иона кислорода (рис. 5.b). Поскольку энергии активации выхода ионов на (100) и (210) близки по значению, первый и второй этапы аморфизации равновероятны. На третьем этапе происходит интенсивная аморфизация кристаллической решетки по кристаллографическим плоскостям (003) за счет выхода ионов кислорода и ионов гидроксильной группы (рис. 5.c). Это приводит к перестройке кислородных октаэдров и тетраэдров. На четвертом этапе происходит интенсивная аморфизация элементарной ячейки по кристаллографическим плоскостям (310, 142) при выходе иона кислорода и иона алюминия или кремния (рис. 5.d). Четвертый этап наиболее энергозатратный, т.к. требует разрыва ковалентных связей.

В четвертой главе «Моделирование ab initio электронной структуры каолинита в СВЧ-поле» представлены результаты квантово-механического расчета энергии элементарной ячейки каолинита в СВЧ-поле; автором использован метод моделирования ab initio электронной структуры кристалла. В результате расчетов были получены результаты, представленные в таблице 6. Изменение энергии элементарной ячейки каолинита в СВЧ-поле составляет единицы кДж/моль (таблица 6), следовательно, в данном случае нет разрыва ковалентных связей и можно ожидать лишь незначительного разрыва ионных связей.

Эта ситуация принципиально отличается от структурных превращений, происходящих в кристаллах монтмориллонита.

Таблица 6. Результаты моделирования электронной структуры каолинита из первых принципов под воздействием СВЧ-полей для расчета энергии элементарной ячейки каолинита. Расчет проведен в программе Quantum ESPRESSO

Энергия элементарной ячейки каолинита	Значение энергий, кДж/моль	Изменение значения энергии, кДж/моль
Начальная энергия (без воздействия СВЧ-поля)	- 2 536 233	0
Вектор \vec{E} СВЧ-поля перпендикулярен плоскости (100)	- 2 536 232	-1
Вектор \vec{E} СВЧ-поля перпендикулярен плоскости (010)	- 2 536 234	1
Вектор \vec{E} СВЧ-поля перпендикулярен плоскости (001)	- 2 536 234	1

Такое резкое различие в поведении алюмосиликатов может быть объяснено, в частности, тем, что доля ковалентной связи в элементарной ячейке каолинита существенно выше, чем в монтмориллоните.

В заключении сформулированы выводы по диссертационной работе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В результате выполнения диссертационной работы была достигнута поставленная цель и решены все сопутствующие ей задачи. При этом:

1. Установлено, что значения энергии ионной связи для элементарной ячейки маггемита меньше, чем для гематита и магнетита, следовательно, полиморфные превращения магнетит-гематит – маггемит энергетически оправданы. Разница в значениях энергий невелика, что, вероятно, указывает на то, что полиморфные превращения могут осуществляться без разрывов химических связей. Экспериментальные исследования (воздействие СВЧ-поля на дисперсные частицы оксида железа) подтвердили результаты прогнозирования.

2. Впервые исследован и описан с помощью энергетического подхода процесс аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита в СВЧ-поле, который протекает в четыре этапа. Энергетический подход к описанию процесса аморфизации оказался весьма эффективным. Он позволил определить энергии активации, необходимые для каждого этапа аморфизации монтмориллонита. Показано, что четвертый этап аморфизации является наиболее энергозатратным, т.к. он требует разрыва не только ионных, но и ковалентных связей.

3. Усовершенствован метод Харрисона для расчета постоянных Маделунга, необходимых для определения энергии ионной связи в элементарных ячейках кристаллов оксидов, что позволяет рассчитывать их для кристаллов оксидов с кубической, тетрагональной и ромбической сингониями. Рассчитаны постоянные Маделунга для оксидов с кубической и тетрагональной сингонией, входящих в химический состав монтмориллонит содержащей глины; разработана программа для ЭВМ, выполняющая расчет постоянной Маделунга для кристаллов с тетрагональной сингонией.

4. Описан принцип подбора показателей Борна, необходимых для расчета энергии связи ионов (Si^{+4} , Ti^{+4} , Fe^{2+} , Fe^{3+}), входящих в химический состав оксидов монтмориллонитовой глины.

5. Выполнен квантово-механический расчет энергии для элементарной ячейки каолинита в СВЧ-поле с использованием моделирования *ab initio* электронной структуры кристалла. Показано, что в кристалле каолинита в СВЧ-поле не происходит разрыва ковалентных связей.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Manakov, N.A. Possibility of analysis and prediction of magnetic properties of nanoobjects by means of simulation taking into account an implicit dependence of the functional of their free energy on the magnetization distribution / N.A. Manakov, **V.N. Makarov** // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2018. -Vol. 119(3). - P. 212-215. (**Scopus**);

2. Фазовые превращения в оксидах железа под действием микроволнового излучения / О.Н. Каньгина, В.Л. Бердинский, М.М. Филяк, А.Г. Четверикова, **В.Н. Макаров**, М.В. Овечкин // *Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 90. - Вып. 8. - С. 1311-1317. (**WoS**);

3. **Makarov, V.N.** Model of destruction of montmorillonite crystal structure in a microwave field / **V.N. Makarov, O.N. Kanygina** // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2020. – Vol. 11(2). – P. 153-160. (**WoS**);

4. **Макаров В.Н.** К вопросу о расчете критерия подобия Кме ферромагнитных и сегнетоэлектрических свойств кристаллов / **В.Н. Макаров** // *Вестник Кыргызско-Российского Славянского Университета*. – 2016. – Т. 16(1). – С. 63-65. (**ВАК**);

5. **Макаров, В.Н.** К вопросу о разрыве ковалентных связей элементарной ячейки каолинита в СВЧ-поле / **В.Н. Макаров, М.М. Серегин, О.Н. Каныгина** // *Инженерный вестник Дона*. – 2020. – №4. – С. 1-12. (**ВАК**);

6. **Макаров В.Н.** Расчет постоянных Маделунга для оценки энергии ионной связи в кристаллах оксидов с кубической, тетрагональной и ромбической сингониями / **В.Н. Макаров** // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион*. – 2020. – №4(56). – С. 123-136. (**ВАК**);

7. **Макаров В.Н., Чернышев М.С.** Расчет постоянной Маделунга для кубической и тетрагональной сингонии. Номер свидетельства RU 2020611518. (**Программа для ЭВМ**).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harrison, W.A. Simple calculation of Madelung constants / W.A. Harrison // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – P. 212103-212104.

2. Сычев М.С. Моделирование структурных параметров кубических кристаллических решеток: дис. ... канд. тех. наук: 05.13.18 / Сычев Михаил Сергеевич. – Благовещенск, 2014. – 130 с.

3. Kaya, S. Simple Method for the Calculation of Lattice Energies of Inorganic Ionic Crystals Based on the Chemical Hardness / S. Kaya, C.A. Kaya // *Inorganic Chemistry*. - 2015. - Vol. 54(17). - P. 8207–8213.

4. Mu, L. Topological research on lattice energies for inorganic compounds / L. Mu, C. Feng, H. He // *MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry*. - 2006. - Vol. 56(1). - P. 97-111.

5. Glasser, L. Lattice energies and unit cell volumes of complex ionic solids / L. Glasser, H.D.B. Jenkins // *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - Vol. 122. - P. 632-638.

6. Glasser, L. Lattice Energies of Crystals with Multiple Ions: A Generalized Kapustinskii Equation / L. Glasser // *Inorganic Chem.* - 1995. - Vol. 34(20). - P. 4935-4936.

7. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Межуева Л.В., Филяк М.М. Способ получения маггемита // Патент России № 2732298 С1. 2020.

8. Структурно-морфологические особенности монтмориллонита, обработанного высокочастотным микроволновым полем / А.Г. Четверикова и др. // *Физика и химия обработки материалов*. – 2019. – №3. – С. 5-12.

Подписано в печать 18.02.2022 г.
Отпечатано в Оренбургском государственном университете
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1,16.
Тираж 100 экз. Заказ № 012
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13
Тел.: 8(3532)912221