

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Физический факультет

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Каныгина Ольга Николаевна

Оренбург – 2021

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Структурные превращения в кристаллах оксидов и алюмосиликатов, основных глинистых минералов, при внешних воздействиях. Литературный обзор	11
1.1 Обоснование использования энергетического подхода для описания структурных изменений в оксидах и алюмосиликатах	11
1.2. Описание влияния внешних воздействий на структуру кристаллов оксидов с помощью энергетического подхода	19
1.2.1 Структурные превращения кристаллов оксидов при высоких температурах	19
1.2.2 Структурные превращения кристаллов оксидов при низких (криогенных) температурах	25
1.2.3 Структурные превращения кристаллов оксидов при воздействии ультразвука	26
1.2.4 Структурные превращения кристаллов оксидов при радиационном воздействии.....	27
1.2.5 Структурные превращения кристаллов оксидов при электромагнитном воздействии	29
1.2.6 Структурные трансформации в оксидах и алюмосиликатах в СВЧ-поле.....	33
Глава 2. Описание структурных превращений в кристаллах оксидов с использованием постоянных Маделунга	37
2.1 Классические методы расчета постоянных Маделунга	41
2.2 Современные методы расчета постоянных Маделунга. Метод Харрисона	47
2.2.1 Развитие метода Харрисона для кристаллов оксидов со средней и низшей категориями симметрии	61
2.3 Описание полиморфных превращений в оксидах железа под действием микроволнового излучения	71
Глава 3. Модель аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита	76
3.1 Воздействие СВЧ-полей на кристаллическую структуру монтмориллонита	76
3.2 Расчет энергий активации для выхода ионов из элементарной ячейки монтмориллонита	82

3.3 Визуализация этапов аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита	93
Глава 4. Моделирование ab initio электронной структуры каолинита в СВЧ-поле	98
4.1 Экспериментальные результаты исследований	98
4.2. Краткое теоретическое описание моделирование ab initio электронной структуры кристалла каолинита	100
4.3. Расчет энергий элементарной ячейки каолинита	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
ЛИТЕРАТУРА	107
Приложение 1	121
Приложение 2	125
Приложение 3	130

ВВЕДЕНИЕ

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 быстроисполнимых 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 заключается 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.

Разработанная программа для ЭВМ позволяет 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.

Первая глава представляет собой литературный обзор, описывающий особенности оксидов глинистых материалов и структурные превращения в кристаллах оксидах при разных видах физического воздействия (высокая и криогенная температура, ультразвук, радиация, электромагнитное излучение).

Вторая глава посвящена разработке улучшенного методика Харрисона для расчета постоянных Маделунга для кристаллов оксидов с кубической, тетрагональной и ромбической сингониями для определения энергии ионной связи в элементарных ячейках кристаллов оксидов. Предварительно проведен литературный обзор классических и современных методов расчёта постоянной Маделунга, показана актуальность таких расчетов. Рассчитаны постоянные Маделунга для оксидов с кубической и тетрагональной

сингонией, входящие в химический состав монтмориллонит содержащей глины. Описано распределение показателя Борна для химических элементов, входящих в состав рассматриваемых оксидов.

В третьей главе описан расчет энергии активации ионов в результате аморфизации (перестройки) элементарной ячейки монтмориллонита в СВЧ-поле. Приведен анализ полученных результатов и сделан вывод о процессе аморфизации элементарной ячейки монтмориллонита в СВЧ-поле.

В четвертой главе представлены результаты квантово-механического расчета энергии элементарной ячейки каолинита в СВЧ-поле с использованием моделирования из первых принципов электронной структуры кристалла. Проведен анализ полученных результатов и сделан вывод об отсутствии разрывов связей в элементарной ячейке каолинита. Проведено сравнение процессов разрушения связей в элементарной ячейке монтмориллонита и каолинита.

В заключении сформулированы результаты и выводы по диссертационной работе.

Глава 1. Структурные превращения в кристаллах оксидов и алюмосиликатов, основных глинистых минералов, при внешних воздействиях. Литературный обзор

1.1 Обоснование использования энергетического подхода для описания структурных изменений в оксидах и алюмосиликатах

В качестве сырья для новых функциональных материалов в последнее время предпочитают использовать монтмориллонит содержащие и монтмориллонитовые глины. Объясняется это следующим: во-первых, эти глины обладают высокими адсорбционными и ионообменными свойствами, обусловленными специфическим строением каркаса кристаллической решетки и развитой межфазной поверхностью [1]. Во-вторых, высокие значения удельной поверхности и объема пор частиц монтмориллонитов позволяют использовать их для синтеза композиционных наноматериалов, которые занимают промежуточное положение между микро- (<0,7 нм) и мезо- (3,0÷5,0 нм) пористыми традиционными синтетическими матрицами для композитных материалов, которыми являются простые оксиды (Al_2O_3 и SiO_2). Такие наноматериалы представляют большой интерес для использования в практике адсорбции, в качестве носителей катализаторов, а также как нанореакторы при синтезе активных компонентов внутри пор [1]. В работе [2] с целью получения сорбентов для очистки сточных вод от органических соединений исследовано влияние на адсорбционные и ионообменные характеристики слоистого алюмосиликата монтмориллонита и жестко-структурного каолинита. Экспериментальные результаты показывают, что монтмориллонит обладает очень высокими адсорбционными свойствами и наиболее пригоден для очистки сточных вод от органических соединений.

Для диоктаэдрических глиноземных смектитов структурная формула имеет вид: $(Al_{2-y}Mg_y)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2E_{x+y} \cdot nH_2O$, при $y > x$ смектит называется монтмориллонитом. Частицы монтмориллонита представляют собой природные двумерные структурночувствительные наночастицы, крайне перспективные для реализации различных типов структурных эволюций. Элементарная ячейка монтмориллонита, где в одном из кислородных октаэдров находится ион железа (что характерно для глин Оренбургской области) представлена на рис. 1.1 [3]:

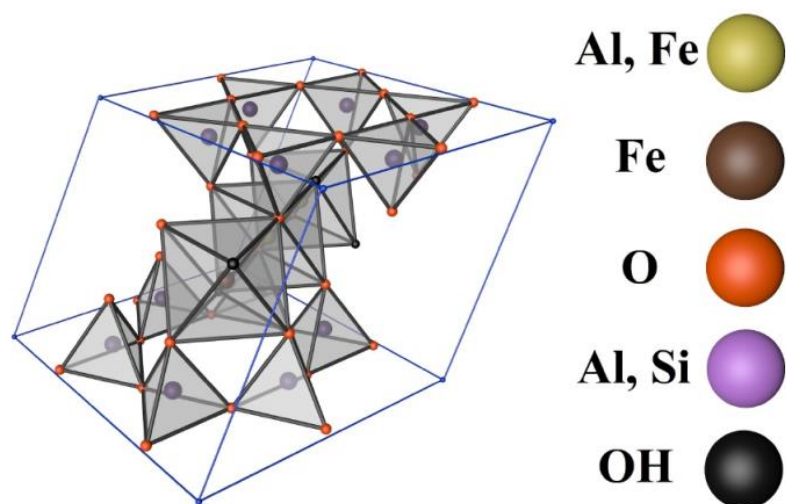


Рис. 1.1. Элементарная ячейка монтмориллонита.

В центрах кислородных октаэдров расположены ионы алюминия и железа, в центрах кислородных тетраэдров - ионы алюминия и кремния. В вершинах кислородных октаэдров может располагаться гидроксильная группа. Моделирование проводилось в программе Cinema 4D

Элементарная ячейка монтмориллонита, состоящая из двух тетраэдрических колец и трех кислородных октаэдра, имеет моноклинную сингонию ($a=5,19 \text{ \AA}$, $b=9,02 \text{ \AA}$, $c=12,4 \text{ \AA}$, $\beta=94^\circ$) с пространственной группой $C2/m$. Описать энергию ионной связи ее элементарной решетки и кристаллической структуры, используя метод Харрисона-Сычева, невозможно. Это связано с тем, что метод Харрисона-Сычева не применим к элементарным ячейкам с моноклинной сингонией. Дополнительной сложностью является специфическая трансляция элементарных ячеек в кристаллической структуре [4]. На рис. 1.2 показано, как происходит трансляция элементарных ячеек монтмориллонита, если рассматривать трансляцию тетраэдрических колец. Как видно из рис. 1.2, в кристалле монтмориллонита можно заметить фрактальные структуры (рис. 1.2.b). Еще одной трудностью описания таких структур как монтмориллонит является то, что они являются слоистыми, т.е. имеют слои, в которых способны адсорбироваться ионы.

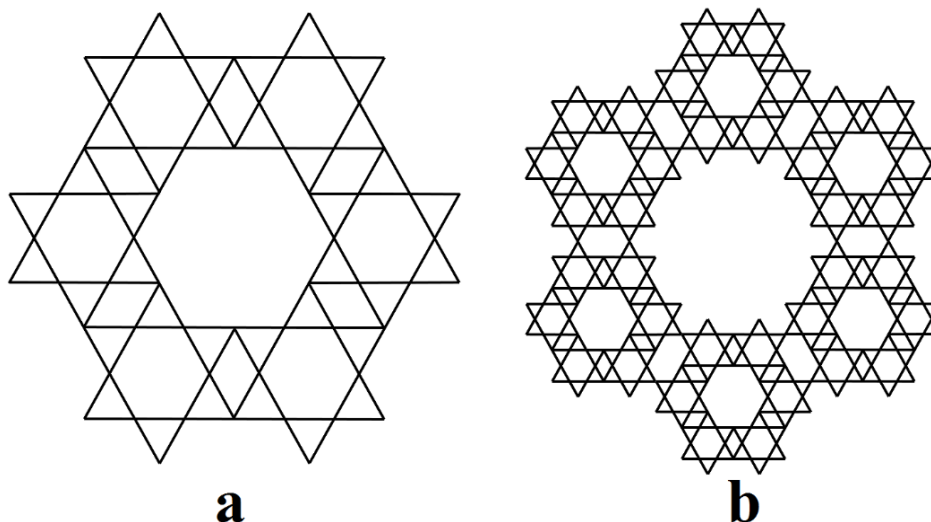


Рис. 1.2.a. Кристаллическая структура, полученная путем трансляции тетраэдрических колец элементарной ячейки монтмориллонита;

Рис. 1.2.b. Кристаллическая структура, полученная путем трансляции кристаллической структуры, изображенной на рис. 1.2.a

При рассмотрении механизмов структурной эволюции монтмориллонитов особый интерес вызывает роль адсорбционной, межплоскостной и кристаллизационной (гидроксильная группа в кристаллической решетке) воды. Возможны различные классификации воды, находящийся в минералах (например, конституционная вода), однако, для монтмориллонита наиболее подходящей является классификация, указанная ранее. Результаты термодинамических исследований указывают на сложные механизмы взаимодействия монтмориллонитовых частиц с водой, характеризующиеся тремя эндотермическими эффектами, связанными с выделением воды разного типа. Молекулы адсорбционной воды находятся на поверхности кристаллических частиц (рис. 1.3) и механизм их выхода при нагревании, называемый первым эндотермическим эффектом, хорошо изучен теоретически и экспериментально [4].

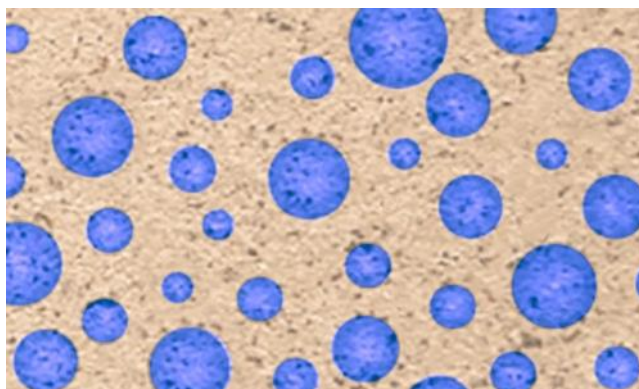


Рис. 1.3. Условное изображение адсорбционной воды (обозначена синим цветом)

Молекулы межплоскостной воды располагаются между нейтральными слоями решетки (рис. 1.4) и механизм активации выхода ее из слоев, второй эндотермический эффект, также хорошо изучен. Например, в работе [5]

рассматривается модель, связывающая температуру дегидратации с положением ионов Al^{3+} и их последующим перемещением на другие участки кислородных октаэдров. Из-за особенности структуры алюмосиликатов, данный этап является нестабильным, однако, способен предсказывать воздействие межплоскостной воды на кристаллическую структуру. Эта модель описывает второй эндотермический эффект.

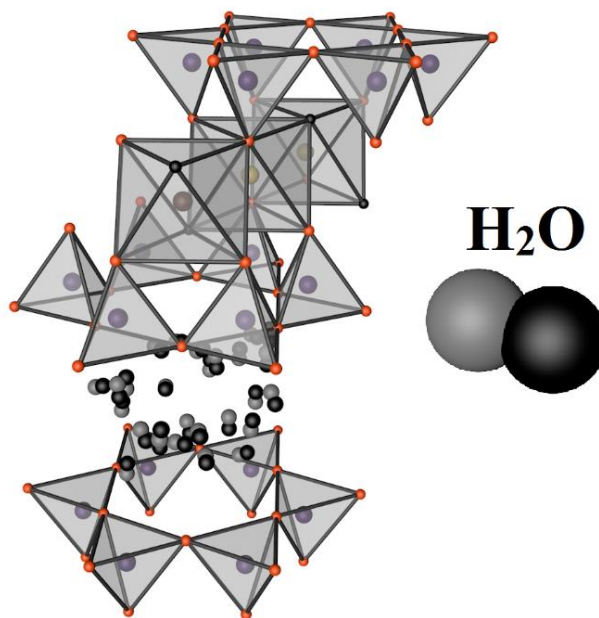


Рис. 1.4. Условное изображение межплоскостной воды. Моделирование проводилось в программе Cinema 4D

Особый интерес представляет кристаллизационная вода, располагающаяся в элементарных ячейках монтмориллонита в виде гидроксильных групп (молекула OH на рис. 1.4). Выход гидроксильных групп из элементарных ячеек монтмориллонита называют третьим эндотермическим эффектом. Некоторые результаты в работе [5] можно применить и к третьему эндотермическому эффекту. Например, при перемещении межплоскостной воды может произойти активация гидроксильных групп в кислородных октаэдрах.

Изучение механизма третьего эндотермического эффекта, вызванного таким внешним воздействием как микроволновое поле, позволит прогнозировать адсорбционные свойства монтмориллонитовых глин и получать функциональные материалы с повышенными адсорбционными свойствами, что делает задачу актуальной. С помощью обычного термического обжига таких результатов невозможно добиться [6]. Теоретические и экспериментальные результаты третьего эндотермического эффекта, вызванного СВЧ-полем рассмотрены в последующих разделах.

Технологии алюмосиликатной керамики развиваются человечеством уже тысячи лет, но, тем не менее, продолжают совершенствоваться. Ежегодно мировое производство алюмосиликатных материалов увеличивается и по данным ЮНЕСКО, такое положение сохранится и впредь. С каждым годом

увеличивается число работ, в которых глинистые минералы оценивают, как перспективное сырье для производства сорбентов на их основе. Природные минеральные сорбционно-активные материалы типа глин, представляют собой хорошую альтернативу существующим фильтрам при использовании их в качестве эффективных и недорогих сорбентов в процессах тонкой водоочистки. В частности, большой интерес представляют монтмориллонит содержащие глины, которые широко используются в качестве сорбционно-ионообменных материалов, отличающихся высокой поглотительной способностью и достаточно низкой стоимостью.

Одним из способов создания новых функциональных материалов на основе глинистых минералов является интеркаляция органических соединений в кристаллическую структуру алюмосиликатов. При этом интеркаляция сопровождается изменением физико-химических, электрических, магнитных свойств исходного материала. Преимуществами глинистых минералов как матрицы для интеркаляции являются высокая химическая термостабильность, инертность, возможность получения различных структурных видов материалов (стекло, порошков, наночастиц, волокон, плёнок). Этот факт подчеркивает актуальность данного объекта исследования.

Несмотря на разнообразие способов применения глинистых минералов, стоит отметить, что такой материал очень сложен для физико-химического описания. Нативные глины различных месторождений имеют свои особенности строения, минералогических и химических составов, отличаются степенью кристалличности, дисперсностью, числом и активностью поверхностных ионообменных центров. Это связано с тем, что глины являются многокомпонентными системами, в состав которых входят как смеси оксидов (которые варьируются от рассматриваемых месторождений), так и сложные алюмосиликаты, глинистые минералы, такие как каолинит, монтмориллонит, гидрослюда и т.д.

Для создания новых функциональных материалов на основе глин необходимо детально изучить в первую очередь влияние физических внешних воздействий на кристаллическую структуру оксидов и алюмосиликатов, составляющих основу глин. Необходимо разработать методологию простых и быстровыполнимых расчетов энергетических состояний кристаллических решеток оксидов и алюмосиликатов и их трансформации при внешних воздействиях. Одним из наиболее перспективных внешних воздействий, позволяющим контролировать структурные трансформации в глинистых минералах, по современным представлениям, является СВЧ-поле. Подробнее это будет описано далее.

Рассмотрим основные подходы к описанию структурных превращений в кристаллах при внешних воздействиях. Подход, который в большей мере опирается на экспериментальные результаты, описывающие структурные превращения на макроуровне, языком механических параметров, называют «механическим». В рамках механического подхода используют такие параметры как: механическое напряжение, дислокация, модуль упругости,

предел прочности и так далее. Например, в работе [7] в рамках механического метода рассматривается механическое напряжение в моно - и поликристалле α -урана при радиоактивном излучении. К основным достоинствам механического метода относят простоту макроскопических физико-математических моделей описания структурных превращений при внешних воздействиях и, как следствие, простые расчеты. К недостаткам можно отнести необходимость наличия сложного экспериментального оборудования, специальным образом изготовленных образцов и разнообразие физических характеристик для описания процессов. Необходимо отметить, что механический подход описывает только наиболее общие процессы и не способен отразить их как на мезоуровне в случае дисперсных систем, так и на микроуровне, т.е. на уровне кристаллической структуры и элементарных ячеек. Из-за наличия этих недостатков описание структурных превращений в кристаллах оксидов при внешних воздействиях невозможно.

Метод, который описывает структурные превращения, используя только анализ изменения кристаллографических параметров твердых тел, называют «кристаллографическим» или «кристаллохимическим подходом». К числу физико-математических конструкций, рассматриваемых в рамках кристаллографического подхода, относят: параметры и симметрию кристаллической решетки, пространственные группы, полевые тензоры и так далее. В работе [8] в рамках кристаллографического подхода обсуждаются сходства и отличия в решении вычислительных задач, возникающих при исследовании кристаллических образцов и изолированных частиц в виде биологических макромолекул. К достоинствам кристаллохимического подхода можно отнести возможность описания структурных превращений на микро- и мезоуровне, малое количество параметров для описания структурных превращений при внешних воздействиях. К основным недостаткам этого подхода можно отнести применимость его лишь к простым кристаллическим структурам. Для описания структурных превращений более сложных кристаллов необходимо привлекать другие методологические подходы.

Одним из путей создания новых эффективных материалов является изучение веществ с точки зрения энергетических характеристик на уровне кристаллических решеток и элементарных ячеек. Данное направление исследований получило название «энергетический подход». Энергетический подход – это способ описания процессов с точки зрения преобразований энергий в рассматриваемой системе. Этот концептуальный подход способен наиболее полно отразить весь спектр физических характеристик и процессов, происходящих в твердом теле, а также описать влияние внешних воздействий на него.

Подход, который наиболее тесно связан с энергетическим - «термодинамический подход». Этот подход включает в себя энергетический, однако, использует большее количество физических величин для описания структурных превращений при внешних воздействиях, таких как температура, энтропия, химический потенциал и так далее. Это можно отнести к его основным недостаткам. Также к недостаткам термодинамического подхода

относят способность анализировать системы лишь на макроуровне. Несмотря на эти недостатки, термодинамический подход получил широкое распространение из-за своей простоты. В работе [9] фазовые аустенитно-мартенситных превращения были представлены в рамках кристаллографического и термодинамического подходов. Показано, что анализ свойств материалов в рамках выбранного подхода может применяться в зависимости от состава материала и технологий его производства. Используя термодинамический подход, как показано в работе [10], была построена модель фазового превращения в системе кристалл-раствор, которая подтверждалась экспериментально.

К наиболее фундаментальному подходу можно отнести «квантово-механический подход». В работе [11] в рамках квантово-механический подхода рассчитаны структурные превращения между различными стационарными состояниями топологических изомеров, индуцированные видимым светом. При описании структурных превращений в кристаллах оксидах при внешних воздействиях в рамках квантово-механического подхода рассматриваются самые простые структуры (как в работе [11]) в силу сложности математического аппарата, поэтому для описания сложных природных материалов с большим количеством компонентов - этот подход не пригоден.

В настоящей диссертационной работе в рамках энергетического подхода описано влияние такого внешнего воздействия, как СВЧ-поля на кристаллы простых оксидов, входящие в химический состав монтмориллонитовой глины, а также сложные оксиды, входящие в их минералогический состав. Энергетический подход позволяет описать структурные превращения как в кристаллических оксидах (таких как оксид железа), так и в глинистых минералах, алюмосиликатах, таких как монтмориллонит и каолинит. При этом в энергетическом подходе используют простые и быстрые методики расчета, которые наиболее актуальны для исследования сложных структур, входящих в состав глинистых материалов. Для сложных и многокомпонентных систем достаточно использовать полуколичественные энергетические расчеты. Следует отметить, что энергетический подход рассматривался в литературе и ранее, однако, новизна диссертационного исследования заключается в применении простых методик расчета в рамках энергетического подхода для выбранных автором объектов исследования (оксиды железа, монтмориллонит, каолинит). Кроме энергетического подхода, для наиболее полного описания структурных превращений, в главе 2 была задействована методологическая база кристаллографического подхода.

В главе 3 в рамках энергетического подхода рассматривалось влияние СВЧ-поля на сложный природный оксид монтмориллонит, при этом основное воздействие на твердое тело оказывалось тепловым. Поэтому для полного описания структурных превращений в монтмориллоните после обработки СВЧ-полем, энергетический подход был дополнен термодинамическим.

В главе 4 энергетический подход был дополнен квантово-механическим, для расчета энергии в такой структуре как элементарная ячейка каолинита. Этот расчет позволил рассмотреть вопрос разрыва ковалентных связей в элементарной ячейке каолинита, обработанной СВЧ-полем.

Таким образом, в представленной диссертационной работе энергетический подход был дополнен кристаллографическим, термодинамическим и квантово-механическим подходами, но именно энергетический подход является основным, концептуальным.

К 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 подходом);
3. способность анализировать сложные объекты исследования, такие как природные алюмосиликаты и многокомпонентные глины;
4. отсутствие необходимости изготовления специальных образцов для исследования.

На основе указанных причин для описания структурных превращений в кристаллах оксидов при внешних воздействиях был выбран энергетический подход.

Работы, выполненные в направлении энергетического подхода, используются в таких областях как: металлостроение [12], геология [13], машиностроение [12, 14], теория электрических цепей [15], атомная спектроскопия [16], теория тепловых процессов и двигателей [17], теория и проблемы износостойкости материалов [18]. В работе [12] описание процессов с точки зрения преобразования энергии применяется для прогнозирования предельного изменения формы листового металла на основании предположения, что они зависят и от энергии, вложенной в деформирование. В работе [14] описана методика формализации и минимизации зависимости полной энергии деформации от изменяющихся размеров бруса, которая позволяет теоретически определить значения поперечной деформации и оптимальные размеры его сечения. Такой подход концептуально укладывается в рамки энергетического. В работе [18] энергетический подход применяется к моделированию износостойкости и долговечности судовых технических средств, а в [17] он применяется в оценке повышения эффективности тепловых двигателей, что подчеркивает актуальность и практическую значимость данного пути решения. В [12] автор делает предположение о том, что энергетический подход позволит более детально описать целый ряд физических свойств твердых тел, среди которых сверхтвердость и термостойкость, а также сформировать методы для создания новых функциональных материалов. В работе [19] энергетический подход применялся для вычисления магнитных сил, действующих на твердое тело в

ферромагнитной жидкости. Это далеко не полный перечень работ, в котором используется энергетический подход.

Целью настоящей диссертации - 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. Описать экспериментальные результаты исследования структурных (полиморфных) превращений оксида железа в СВЧ-поле;
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.

Для формирования методологии описания структурных превращений в кристаллических оксидах проведен системный анализ влияния на них внешних воздействий.

1.2. Описание влияния внешних воздействий на структуру кристаллов оксидов с помощью энергетического подхода

1.2.1 Структурные превращения кристаллов оксидов при высоких температурах

Оксидом называют соединение некоторого химического элемента (или элементов) с кислородом. Оксиды разделяют на два больших класса: простые и сложные. К простым оксидам относят бинарные соединения, к сложным – соединения, в котором может быть множество химических элементов, соединенных с кислородом. На данный момент наиболее изучены структурные превращения простых кристаллов оксидов при высоких температурах. В качестве наиболее исследованных примеров рассмотрим различные фазы оксидов алюминия и кремния, которые были получены с помощью высоких температур. Оксиды алюминия и кремния обладают сложным полиморфизмом [20, 21].

Рассмотрим оксид алюминия. Он существует в стабильной фазе (α - Al_2O_3 корундовая форма) и метастабильных состояниях кристаллических структур. Метастабильные формы оксида алюминия можно разделить на два класса: структуры с гранцентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой. В качестве примера на рис. 1.5 приведены элементарные ячейки некоторых фаз оксида алюминия.

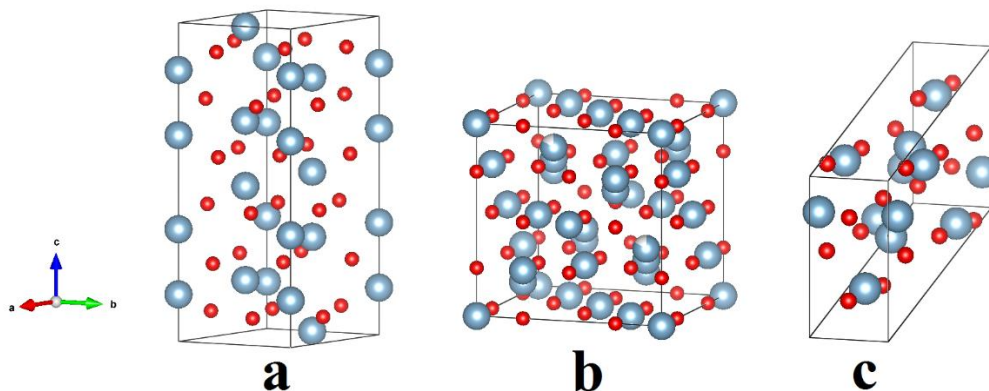


Рис. 1.5. Элементарные ячейки оксидов алюминия: α - Al_2O_3 корундовая форма (а), γ - Al_2O_3 (б), θ - Al_2O_3 (с). Соотношение размеров между элементарными ячейками не учитывалось

Именно распределение катионов в каждой подгруппе приводит к образованию нескольких полиморфных модификаций фазы Al_2O_3 , получаемых обычно при воздействии высоких температур. На рис. 1.6 приведены основные способы получения данных структур [22, 23].

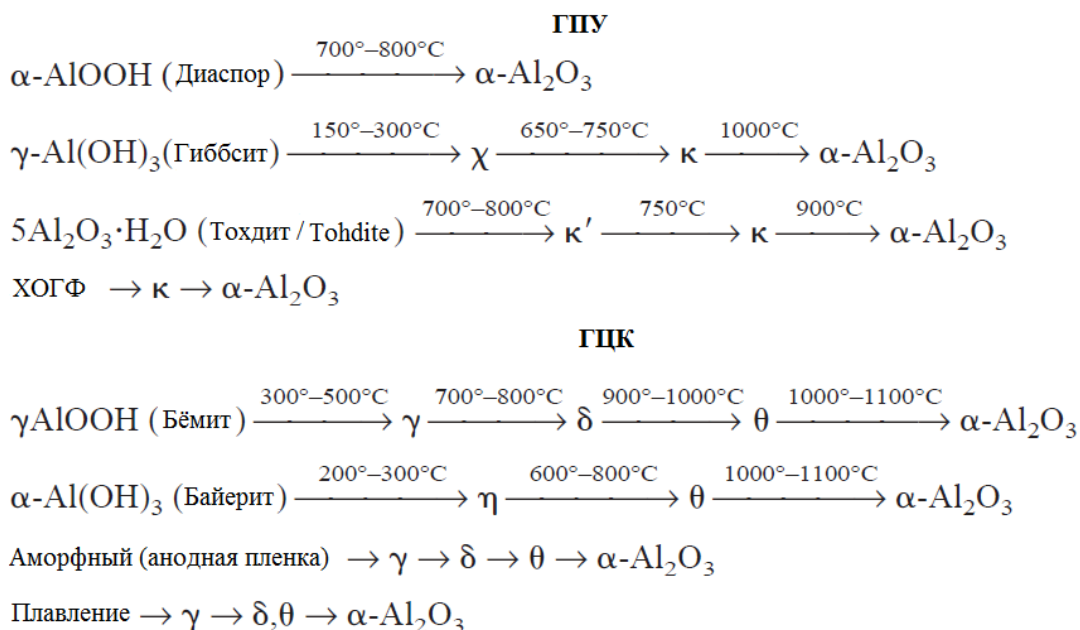


Рис 1.6. Основные способы получения метастабильных фаз оксида алюминия

В последнее время, благодаря развитию энергетического подхода, были открыты новые метастабильные состояния оксида алюминия, такие как $\theta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta'\text{-Al}_2\text{O}_3$. Параметры их элементарных ячеек, приведенные относительно элементарной ячейки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, отражены в таблице 1.2. Стоит также отметить, что при термообработке переходных оксидов алюминия на воздухе величины энергии активации образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составили 431-600 и 600-850 кДж/моль для изотермических и неизотермических условий [24].

Таблица 1.2. Основные сведения о метастабильных фазах оксида алюминия, открытых в последнее время [23]

Фаза	Параметры элементарной ячейки, нм	Пространственная группа
γ -Al ₂ O ₃	$a_\gamma \approx 0,79$	$Fd\bar{3}m$
θ' -Al ₂ O ₃	$a \approx a_\gamma \sqrt{\frac{3}{2}}; b \approx \frac{a_\gamma}{\sqrt{2}}; c \approx a_\gamma \frac{\sqrt{3}}{2}; \beta = 94^\circ$	$C2/m$
θ'' -Al ₂ O ₃	$a \approx 1,5 \cdot a_\gamma; b \approx a_\gamma \sqrt{2}; c \approx a_\gamma \sqrt{2}; \beta = 104^\circ$	$A12/n1$
λ -Al ₂ O ₃	$a \approx \frac{3a_\gamma \sqrt{2}}{2}; b \approx 2a_\gamma; c \approx 1,5 \cdot a_\gamma; \beta = 115^\circ$	$P2_1/c$
δ' -Al ₂ O ₃	$a \approx a_\gamma; c \approx 3a_\gamma$	$P4_1$

Несмотря на то, что метастабильные фазы, получаемые в результате воздействия высоких температур, изучаются давно и на эту тему написано множество обзорных статей (например, [23, 20]), остается много открытых фундаментальных вопросов. В частности, точное распределение катионов алюминия во всех метастабильных кристаллических структурах оксида алюминия остается неизвестным, также, как и точные условия, которые определяют образование некоторой метастабильной фазы. Другая проблема связана с точным физическим описанием превращением метастабильной фазы в стабильную структуру корунда. Решение этих проблем находится в сфере интересов физики твердого тела, которая описывает кристаллические структуры и фазовые переходы с точки зрения изменения энергии в данной системе, то есть, в области энергетического подхода. Именно энергетический подход, как считает автор диссертации, позволит дать ответы на поставленные сложные вопросы. Анализ этих проблем должен включать в себе учет процентной доли ионной и ковалентной связи в кристаллах оксида алюминия. Средняя доля ковалентной связи в соединении Al – O составляет около 47 %, остальной процент идет на ионную и другие виды связей [25]. Однако, для разных видов кристаллических структур оксида алюминия это соотношение может значительно изменяться [26].

Рассмотрим оксид кремния. Как и оксид алюминия, оксид SiO₂ имеет большое число полиморфных модификаций. На данный момент было изучено более 12 кристаллических полиморфных состояний SiO₂: две модификации кварца (α и β), три - тридимита (α , β и γ), три - кристобалита (α , β и λ). При высоких давлениях были получены такие полиморфные модификации как: стишовит, китит, коэсит, волокнистая форма W- кремнезем и меланофлогит [27]. В качестве примера на рис. 1.7 приведены элементарные ячейки некоторых фаз оксида кремния.

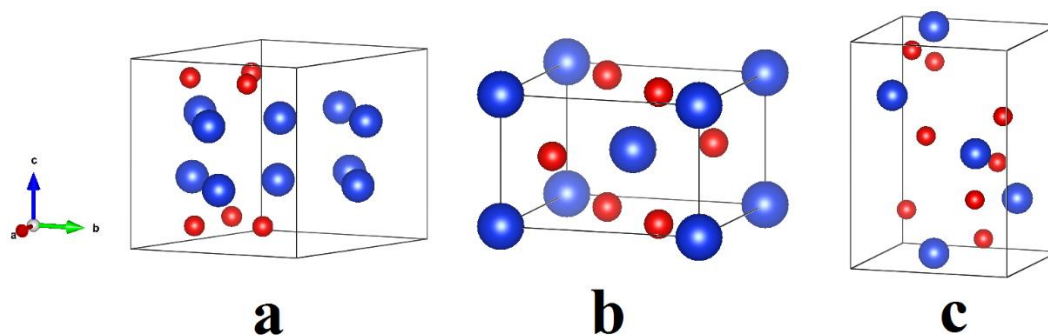


Рис. 1.7. Элементарные ячейки оксидов кремния: α -кварц (а), стишовит (b), кристобалит (с). Соотношение размеров между элементарными ячейками не учитывалось

Фазовые переходы оксида кремния осуществляются как с помощью высоких температур, так и с помощью высокой температуры и высокого давления. Наиболее устойчивой фазой оксида кремния с точки зрения термодинамики и энергетического подхода является α -кварц. Температура перехода α -кварц в кристобалит около $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$. При температуре около $573\text{ }^{\circ}\text{C}$ и нормальном давлении происходит полиморфное превращение тригонального α -кварца в гексагональный β -кварц, а при температуре около $1470\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит полиморфное превращение β -тридимита в β -кристобалит. В этой фазе SiO_2 ионы кремния образуют решетку типа алмаза [28, 29]. На рис. 1.8 приведены основные способы получения оксида кремния при нормальном давлении.

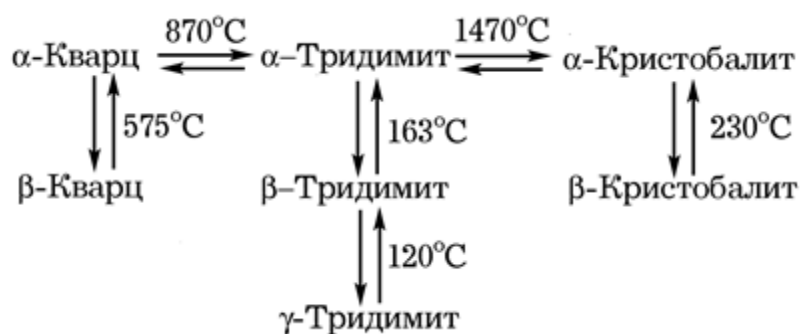


Рис. 1.8. Основные способы получения метастабильных фаз оксида кремния (схема Феннера)

Для оксида кремния, как и для оксида алюминия, существуют такие открытые вопросы как описания новых структурных метастабильных форм и их фазовых переходов. В решении этой проблемы перспективным может оказаться энергетический подход, именно поэтому анализ возможностей энергетического подхода к описанию структурных превращений при высоких температурах в бинарных системах оксидов, приобретает чрезвычайную актуальность.

Существенное значение при анализе структурных превращений в кристаллах оксидов (в частности, оксида кремния) при внешних воздействиях, имеет учет процентной доли вида связей (ионной или ковалентной) в

элементарной ячейке оксида. Средняя доля ковалентной связи в соединении Si – O составляет около 52 %, остальной процент идет на ионную и другие виды связей [25]. Однако, для других кристаллических фаз это соотношение меняется, что может отразиться на физико-химических процессах [26].

Рассмотрим структурные превращения, происходящие в сложных оксидах, на примере сегнетоэлектриков со структурой перовскитов. Их химическая формула имеет вид ABO_3 , где А – одно-, двух- или трехвалентный металл, а В – соответственно пяти-, четырех- или трехвалентный элемент. Элементарная ячейка типичного оксида со структурой перовскита приведена на рис. 1.9.

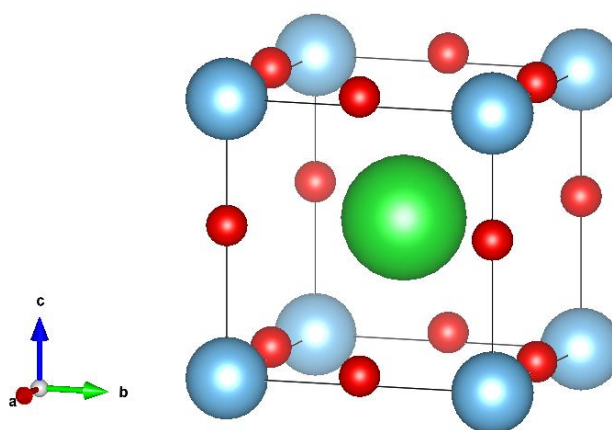


Рис. 1.9. Элементарная ячейка сложного оксида со структурой перовскита

Например, при комнатной температуре ниобат калия и ниобат натрия имеют ромбическую сингонию. При температуре около 225 °С ниобат калия переходит в тетрагональную фазу, а при температуре около 435 °С – в кубическую. Подобным образом ведет себя и ниобат натрия. При температуре около 370 °С он переходит в тетрагональную фазу, а при температуре около 640 °С – в кубическую [30]. Большинство оксидов со структурой перовскитов ведут себя подобным образом [31]. По мнению автора диссертации, процессы фазовых переходов в перовскитах и перовскитоподобных соединениях могут быть успешно рассмотрены с использованием термодинамической теории кристаллов в рамках энергетического подхода.

Оксиды со структурой перовскитов относятся к ионным кристаллам, при этом их элементарная ячейка имеет незначительную долю ковалентной связи. Так как оксиды со структурой перовскита при наложении электрического поля сильно деформируют кристаллическую структуру, доля ионной связи в элементарной ячейке больше ковалентной. Например, титанат бария представляет собой ионный кристалл с ионными связями, такими как Ba-O и Ti-O (хотя также частично присутствуют ковалентные связи в Ba-O и Ti-O) [32].

В последнее время активно развиваются исследования по проблеме формирования оксидов со сложной структурой при очень высоких температурах их полиморфных превращений. Например, в работе [33]

рассмотрено, что при фазообразовании в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, где Ln – редкоземельные элементы, установлено существование трех индивидуальных фаз со стехиометрией $\text{NdTiNb}_3\text{O}_{11}$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{Nb}_6\text{O}_{24}$, $\text{NdTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{13}$. Температуры плавления этих соединений лежат в диапазоне 1700-1930 °С. Подобные сложные соединения можно встретить в матрицах алюмосиликатов в присутствии оксидов никеля и железа, металлического алюминия при воздействии температур до 1200 °С. В числе прочих соединений в результате такой термообработки могут сформироваться фазы $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и Ca_2SiO_4 [34, 24]. Результаты энергетического анализа полученных экспериментальных данных позволят прогнозировать успешную эксплуатацию алюмосиликатов при высоких температурах в контакте с продуктами цветной и черной металлургии. Энергетический подход, использованный в работах [33, 34, 24], позволяет теоретически описать процессы структурных превращений в рассматриваемых сложных системах, а также анализировать воздействия высоких температур на алюмосиликаты.

Алюмосиликаты можно отнести к материалам с сложной кристаллической структурой, они представляют собой соединения нескольких химических элементов с кислородом, что делает их подобными оксидам. Воздействие высоких температур на алюмосиликаты изучается довольно давно. На эту тему написаны как классические монографии [35, 36], так и современные обзорные статьи [37, 38], в которых изложено множество современных подходов к изучению структурных превращений в кристаллах алюмосиликатов.

Например, вейвлет-анализ (вейвлет-преобразования) к расшифровке дифрактограмм алюмосиликатов и оксидов [39]. Применение вейвлет-преобразования к расшифровке дифрактограмм решило проблему выделения маловыраженных, перекрывающихся рефлексов и количественной оценки их истинных параметров [40]. Для графической интерпретации вейвлет-анализа используют линии локальных экстремумов - скелетоны, которые четко показывали структуру исследуемого сигнала и его особенности [41]. Скелетоны - это множество точек на плоскости, в которых находились локальные экстремумы вейвлет-преобразования. В частности, для анализа воздействия высоких температур на алюмосиликаты используется метод калориметрической градации. Этот метод позволяет наблюдать за цветовыми параметрами алюмосиликатов в процессе воздействия на них высоких температур [42].

Приведенные выше примеры лишь раз свидетельствуют о сложностях, существующих при исследовании фазовых трансформаций в алюмосиликатах при любых методах внешнего воздействия. Автор считает, что для достижения новой научной информации в этом направлении необходим комплексный подход, включающий в себя как экспериментальные исследования, проводимые независимыми методами, так и расчет энергий кристаллических решеток алюмосиликатов. Применение энергетического подхода позволило описать процесс спекания керамики [43], что весьма актуально для Оренбургской области, обладающей огромными запасами каолиновых и

монтмориллонитовых глин. Очевидно, что энергетический подход к изучению алюмосиликатов является перспективным в направлении решения практических задач по созданию новых функциональных керамических материалов. Примеры решения таких задач приведены в главах 3 и 4.

1.2.2 Структурные превращения кристаллов оксидов при низких (криогенных) температурах

Явных структурных превращений в кристаллах оксидов при низких (криогенных) температурах не происходит, однако, полезно описать процессы, в некоторой степени схожих со структурными превращениями, например, деформацию кристаллической структуры. Оксиды получили наибольшее применение в области измерения криогенных температур с помощью магнитокалорического эффекта, при котором может происходить деформация кристаллических ячеек. Магнитное охлаждение становится многообещающей технологией для замены традиционных методов охлаждения, основанных на сжатии (расширении) газа при криогенной температуре. Так, в работе [44] были исследованы аморфные наночастицы оксида гольмия (Ho_2O_3), которые после отжига при температуре 1200°C , стали кристаллическими. Энергетический подход позволил обнаружить, что наночастицы кристаллического оксида гольмия проявляют значительно больший магнитокалорический эффект при криогенной температуре (от 5 до 7 кельвин) по сравнению с аморфными наночастицами в результате антиферромагнитного фазового перехода второго рода.

Особого внимания заслуживает работа [45], посвященная описанию создания датчиков для измерения криогенных температур на основе оксида рутения (RuO_2). Криогенные датчики температуры на основе нанопорошков RuO_2 . Нанопорошки были компактированы путем сжатия в плазме и испытаны на удельное сопротивление в зависимости от температуры. Анализ процесса в рамках энергетического подхода показал, что оксид рутения имеет положительный температурный коэффициент удельного сопротивления. Калибровка сопротивления и температуры обеспечила монотонный отклик с положительным температурным коэффициентом удельного сопротивления от 70 до 300 К.

При криогенных температурах в бинарных оксидах распространенных химических элементов, таких как Al, Si, Fe – не происходит явных структурных превращений. Однако, при описании влияния криогенных температур на перовскиты, большое внимание уделяется их диэлектрическим и пьезоэлектрическим свойствам и деформации кристаллических ячеек. В работе [46] с помощью энергетического подхода было установлено, что в морфотропных межфазных границах сегнетоэлектрических керамик можно зафиксировать высокие пьезоэлектрические свойства.

В последнее время появление такого материала как гибридного металлорганического галоидного перовскита в качестве фотоэлектрических

поглотителей привело к прорыву в области солнечных технологий. В данном случае криогенный процесс вводится для контроля кристаллизации слоев перовскита (что можно интерпретировать как не явные структурные превращения), устраняя необходимость использования экологически вредных антирастворителей. Этот процесс позволяет разделить фазы зарождения и кристаллизации путем ингибирования химических реакций в отлитых пленках, быстро остывающих путем погружения в жидкий азот [47]. Как видно из работ [46, 47], носящих прикладной характер, для обобщенных результатов здесь необходимо применение энергетического подхода.

Необходимо уделить внимание алюмосиликатным материалам. Как показано в работах [48, 49], в кристаллической структуре каолинита при криогенных температурах (около 1,5 К) существенных структурных изменений или фазовых переходов не происходит. Чаще всего криогенные температуры к алюмосиликатам прикладывают для создания композитных материалов с значительной интеркаляцией полимерных молекул, при этом в качестве матриц могут выступать такие алюмосиликаты как каолинит и монтмориллонит [50]. Для систематизации неявных структурных превращений в кристаллах оксидов, происходящих при криогенных температурах, требуется основательный анализ в рамках энергетического подхода.

1.2.3 Структурные превращения кристаллов оксидов при воздействии ультразвука

Ультразвуковая обработка материалов вызывает большой интерес из-за существенного ускорения процессов массообмена. В работах [51-54] было показано, что ультразвуковая обработка позволяет существенно сократить время процесса кристаллизации из растворов сложных оксидов, например, различных типов цеолитов. Ультразвук способен увеличивать степень кристалличности алюмосиликатов. Однако, в указанных работах не проводили анализ изменений энергетических параметров кристаллов оксидов, таких как энергия связи кристаллической решетки при увеличении кристалличности и сокращении времени кристаллизации. Подобный анализ был выполнен в работе [55], где энергетический подход позволил авторам проанализировать кинетику термических процессов в диапазоне от 500 до 800 °С до и после ультразвукового воздействия. Выбор температурного диапазона обоснован полной аморфизацией кристаллической структуры цеолита, сопровождающимся потерями массы при этих температурах. При достижении 700 °С помимо цеолита $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается сложный оксид $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$. С повышением температуры до 800 °С с помощью рентгеноструктурного анализа обнаружен другой оксид $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$; при этой же температуре зафиксированы нефелин, оксид кремния и муллит. При 900 °С цеолит преобразуется в оксиды кремния и алюминия. В работе [55], используя энергетический подход, получили, что ультразвуковая обработка приводит к

монотонному возрастанию энергии активации во всем температурном диапазоне процесса.

Энергетический подход применяется и в работе [56, 57], в которой проведены исследования по получению наночастиц Cu_2O восстановлением путем ультразвукового воздействия (ультразвуковой кавитацией). Поскольку фотохимическое и радиохимическое восстановление металлов используется для получения наночастиц, следовательно, ультразвуковая кавитация, при определенных условиях также может быть использована для этих целей. В работе [56] для формирования наночастиц был выбран реактив Фелинга и глицерин. Эту смесь подвергали ультразвуковому воздействию. Энергетический подход позволил провести грубый расчет энергетических параметров формирования наночастиц оксида меди, описанный в работе [58].

Исследования структурных превращений кристаллов оксидов при воздействии ультразвуком получили разнообразные применения в таких разных прикладных областях, как физика графена и экология. Так, оксиды алюминия являются эффективными поглотителями ртути. В работе [59] ультразвук с частотой 20 кГц применялся для усиления десорбции Hg из частиц оксида алюминия. Результаты, полученные в рамках энергетического подхода, показали, что ультразвук увеличивал высвобождение ртути за более короткое время по сравнению с гидродинамическим перемешиванием. Чем выше входная мощность обработки ультразвуком, тем выше десорбция Hg.

1.2.4 Структурные превращения кристаллов оксидов при радиационном воздействии

Важным аспектом применения энергетического подхода является описание структурных превращений в кристаллах оксидах, происходящих при радиационных воздействиях. Рассмотрим вопрос γ -облучения кристаллов оксидов. Основным эффектом γ -облучения предполагается ионизация атомов в кристаллической решетке и собственных дефектов, которая может привести к смещениям, изменению или разрыву связей между ионами решетки или изменению зарядовых состояний. Эти явления, описываемые в рамках энергетического подхода, вызывают изменения энергетических электрофизических параметров полупроводников и устройств на их основе. К ним относят, например, прозрачные проводящие оксидные пленки – один из наиболее важных компонентов светодиодов, солнечных элементов, плоских дисплеев и других оптоэлектронных устройств [60]. Для практических применений предпочтительней пленки ZnO, легированные элементами III группы (Al, Ga или In).

Ряд работ посвящен исследованию радиационной стойкости поликристаллических и монокристаллических оксидов при облучении электронами [61, 62], протонами [62 - 64] и тяжелыми ионами [65, 66], а также пленок ZnO и устройств на их основе под действием γ -облучения [67 - 69]. В многочисленных исследованиях энергетический подход показал, что ZnO

является более стойким к радиационным повреждениям, чем другие полупроводниковые материалы, такие как Si, GaAs, CdS. В работе [70], выполненной в рамках энергетического подхода, рассмотрено воздействие γ -облучения на пленки ZnO с высокими значениями дозы. При используемых доз до 600 кГр не происходит ухудшения структурных, оптических и электрических характеристик, что делает возможным использование их в качестве радиационно-устойчивых прозрачных проводящих материалов. Для более детального анализа влияния воздействия γ -облучения на кристаллы оксидов, необходимо развивать энергетический подход, так как в рамках данного подхода производится всестороннее описание «размыва» связей в кристаллической решетке.

При анализе устойчивости к интенсивным и высокоэнергетическим радиационным воздействиям используются стекла из оксидов металлов в системе WO_3 - MoO_3 - TeO_2 [71]. Эти стекла были исследованы на предмет их экранирующей способности от излучения быстрых нейтронов, электронов, протонов и альфа-частиц, а также γ -облучения. Результаты сравнивали с обычным бетоном и образцом стекла на основе свинца. Энергетический подход позволил сделать вывод о том, что образец стекла WO_3 - MoO_3 - TeO_2 имеет более высокие защитные свойства по сравнению с другими стеклами, с бетонным и защитным стеклом на основе свинца [71].

Кристаллы оксидов, не подверженные негативному влиянию радиационного воздействия, служат для создания композитных наночастиц. В работе [72] описаны композиционные наночастицы, состоящие из золота и оксида железа, которые были синтезированы в системах водных растворов с использованием высокоэнергетического электронного пучка и гамма-облучения. Электронное облучение вызывает радиационно-химическую реакцию с образованием наночастиц из золота и оксида железа, что частично проанализировано в рамках энергетического подхода. Золотые наночастицы были прочно локализованы на поверхности наночастиц оксида железа, выступающих в качестве матрицы (рис. 1.10).

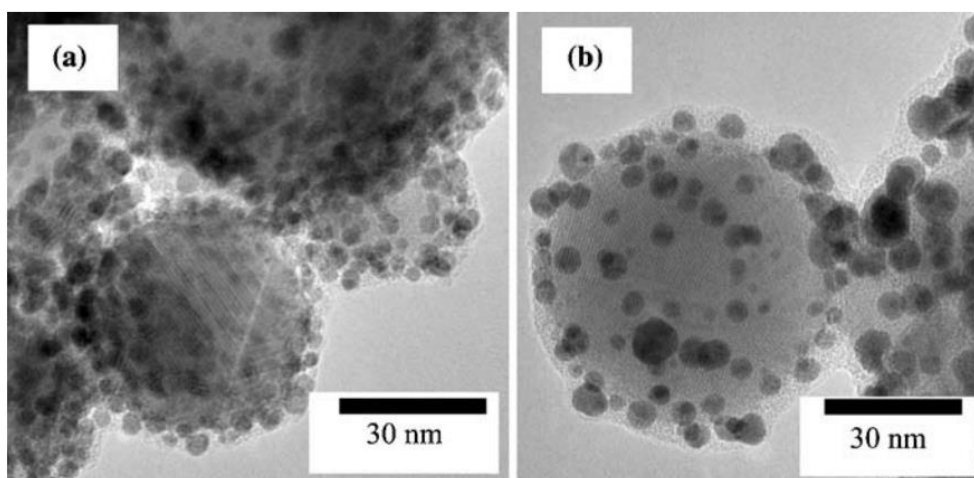


Рис. 1.10. ПЭМ-изображения композитных наночастиц Au / Fe_2O_3 , полученные с помощью электронного пучка (a) и гамма-излучения (b) [72]

Поверхность наночастиц оксида железа почти полностью покрыта мелкими наночастицами золота. Размер наночастиц золота при облучении раствора электронным пучком зависел от концентраций ионов золота, полимеров и наночастиц оксида железа в растворах до облучения. Размер наночастиц золота на поверхности наночастиц оксида железа при гамма-облучения был больше, чем у наночастиц золота, полученных облучением раствора электронным пучком [72, 73]. Концентрация наночастиц золота на поверхности наночастиц оксида железа: при облучении раствора электронным пучком она существенно выше, чем при гамма-облучении (рисунок 1.3.b).

Наряду с высокоэнергетическими радиационными воздействиями на кристаллы оксидов стоит также рассмотреть и низкоэнергетическое радиационное воздействие - солнечную радиацию. В работе [74] было описано поглощение солнечной радиации наножидкостью CuO. Наножидкость CuO имеет высокую теплопроводность при высоких температурах, что может эффективно улучшить использование солнечной энергии.

Авторы, используя метода энергетического подхода показали, что вязкость наножидкости уменьшается с повышением температуры, следовательно, она обладает лучшими теплофизическими свойствами при более высоких температурах. Для теоретического и экспериментального описания воздействия солнечной радиации на кристаллы оксидов также необходим детальный энергетический анализ.

1.2.5 Структурные превращения кристаллов оксидов при электромагнитном воздействии

По мнению автора диссертации, наиболее актуальной областью исследования внешних воздействий на кристаллы оксидов является описание воздействия электромагнитного излучения. Это связано с тем, что, во-первых, данная область мало изучена [75], во-вторых, электромагнитное излучение способно оказывать воздействие на кристаллы оксидов в широком диапазоне длин волн. В данной части обзора автор не рассматривает воздействие гамма-излучения, так как оно было рассмотрены ранее, в рамках описания радиационного воздействия. Длины волн менее гамма-излучения не рассматриваются, так как теоретические и экспериментальные работы в данной области находятся в зачаточном состоянии, и еще не сформированы общие представления об этих процессах.

Максимальные длины волн, которые будут рассмотрены, относятся к микроволновому излучению. Электромагнитные волны с длинами волн больше микроволнового излучения не рассмотрены по тем же причинам, что и электромагнитные волны меньше гамма-излучения. Рассмотрено воздействие лазерного излучения на оксиды, так как эта область исследования получило широкое практическое применение. Теоретический анализ воздействия лазерного излучения на оксиды требует энергетического подхода.

Рентгеновское излучение

Одно из направлений исследования воздействия рентгеновского излучения на кристаллы оксидов связано с биофизикой и медицинской физикой. В последнее время исследования оксидов наночастиц ведутся в направлении увеличения эффективности лучевого лечения злокачественных опухолей. Наночастицы металлов с высокими атомными номерами являются кандидатами для создания противоопухолевых радиосенсибилизаторов. Однако, наиболее перспективными материалами для решения таких задач являются оксиды тантала, гафния и даже циркония. В работе, выполненной в рамках энергетического подхода, [76] проведен расчет факторов усиления дозы наночастицами оксидов тантала, гафния и церия в концентрации 5 мг/мл, находящимися под воздействием рентгеновского излучением с энергиями от 1 до 180 кэВ, а также с низкоэнергетичными фотонными источниками рентгеновского излучения от радиоактивных элементов ^{103}Pd , ^{125}I и ^{131}Cs . Фактор увеличения дозы (DEF) определяется как отношение поглощенной дозы D_2 в рассматриваемом объеме в присутствии наночастиц оксидов к поглощенной дозе D_1 в таком же объеме при их отсутствии:

$$DEF = \frac{D_1}{D_2}$$

Наибольшее значение факторов усиления дозы (примерно 1,7) было установлено для наночастиц Ta_2O_5 при энергии 26 кэВ. Наночастицы оксидов тантала и гафния показали наибольший эффект усиления дозы для всех трех исследованных низкоэнергетичных источников от 1,48 до 1,67.

Еще одним направлением в медицинской физике, в котором используется оксид тантала, является создание рентгеноконтрастных цементов для закрытия небольших полостей в костных тканях. В работе [77] был рассмотрен состав инъектируемого кальций-фосфатного цемента, обеспечивающий оптимальные показатели текучести и рентгеноконтрастности без введения специальных улучшающих добавок при одновременном повышении безопасности применения. Работа [77] требует более дельного теоретического описания с использованием энергетического подхода; применение оксида тантала в медицинской физике описано в работах [78, 79].

По аналогии с исследованием воздействия гамма-излучения на кристаллы оксидов рассматривается вопрос радиационной стойкости материалов относительно воздействия рентгеновского излучения. В работе [80] рассмотрена возможность создания композитного функционального материала для защиты от рентгеновского излучения на основе полимерной матрицы из поливинилбутираля с наполнителем из оксида свинца (II, IV). Показано, что стойкость к рентгеновскому излучению оксида свинца в полимере в значительной степени определяется наличием поверхностно-активных веществ (ПАВ), и наиболее эффективным из которых является оксифос КД-6. Слой половинного ослабления рассматриваемого композитного материала на порядок больше, чем у свинца, но он является более стойким к физико-механическим испытаниям. Качественный

энергетический подход позволил показать, что полученные материалы имеют высокое практическое применение как защитный материал, входящий в состав различных накидок, халатов, перчаток, штор, фартуков, головных уборов и т.п. Полученные экспериментальные результаты необходимо дополнить теоретическим описанием с применением энергетического подхода.

Ультрафиолетовое, инфракрасное и видимое излучение

Ультрафиолетовое, инфракрасное и видимое излучения в совокупности имеют узкий спектр длин волн по сравнению с рентгеновским и микроволновым излучением и будут рассматриваться в одном разделе. Целью исследований воздействий рассматриваемых видов электромагнитного излучения на оксиды является создание новых функциональных материалов с помощью фотодеструкции. В работе [81] описано образование карбоксилатов цинка в системе полиэтилен-оксид цинка при воздействии ультрафиолетового излучения. В рамках энергетического подхода показано, что при увеличении содержания в полимере оксида цинка и воздействии ультрафиолетового излучения количество образующихся карбоксилатов цинка возрастает. Максимальное их содержание достигается при облучении полимера, содержащего 2% ZnO, в течение 80 часов.

Еще одним направлением с перспективой широкого практического использования является исследование оптических свойств кристаллов оксидов. В ряде работ была показана возможность достижения высокой фоточувствительности кристаллов оксидов металлов с помощью воздействия на них ультрафиолетовым излучением [82 – 84]. Влияние ультрафиолетового облучения было объяснено генерацией свободных носителей заряда. Количественный анализ данного эффекта не был проведен в работе [85]. В ней описано, что среди полупроводников наибольшей фоточувствительности обладают образцы с максимальным содержанием диоксида олова. Энергетический подход к описанию наблюдаемого изменения концентрации свободных зарядов показал, что процессы структурных трансформаций в оксиде аналогичны изменениям при нагреве, что указывает на возможность использования фотовозбуждения ультрафиолетовым излучением для управления режима работы газовых сенсоров на основе диоксида олова. Фоточувствительные полимеры, структурно трансформирующиеся при воздействии инфракрасного излучения и содержащие в структуре кристаллы оксида, описаны в работе [86].

Стоит отметить, что металлы, поверхность которых легирована тонкой пленкой оксида, образуют проводящие оксидные метаповерхности, которые применяются в новых методах инфракрасной терморегуляции. В работе [87] рассмотрен метод плазменного паттернирования для создания метаповерхностей. В качестве металла используют алюминий, легированный ZnO. При попадании видимого излучения на метаповерхность отраженное излучение смещается в инфракрасную область спектра. Данный метод предполагает регулирование концентрации носителей заряда проводящих оксидных пленок. Это концептуально новый подход для и наноэлектроники и открывает новые пути в оптической технологии. Создание рабочих образцов

на основе описанных методов требует более детальных исследований с применением энергетического подхода.

Когерентное лазерное излучение

Исследование воздействия лазерного излучения на кристаллы простых и сложных оксидов (функциональные материалы, керамики, глины) является крайне перспективным направлением для создания новых функциональных беспористых высокоплотных материалов, обладающих высокой твердостью, керамик [88]. Применение лазера для обработки керамических материалов имеет следующие преимущества: можно обрабатывать непроводящий, твердый или хрупкий материал; небольшие участки можно обрабатывать сфокусированным одиночным импульсом (или несколькими импульсами), при этом износ инструмента происходить не будет. В первом приближении воздействие лазерного излучения, которое создает на малом участке поверхности высокую плотность теплового потока, характеризуется энергетическими параметрами, описывающими поглощение и распределение энергии, нагрев и испарение материала. Это указывает на то, что данная задача должна решаться в рамках энергетического подхода.

Взаимодействие лазерного излучения с кристаллами оксидов исследовано в значительно меньшем объеме по сравнению с исследованиями воздействия лазерного излучения на металлы. В работах [89, 90] было проанализировано состояние поверхности керамики на основе оксидов алюминия и циркония после лазерного воздействия. В работе [89] рассмотрена модель многократного облучения оксида алюминия импульсным фемтосекундным лазером. Мощность лазера достаточно высока, чтобы керамика из оксида алюминия подвергалась абляции, поэтому в процессе лазерного воздействия образуется отверстие. Результаты расчета, выполненные в рамках энергетического подхода, показывают, что линейное увеличение глубины абляции зависит от логарифма плотности энергии лазера. Линейное увеличение диаметра кратера также зависит от логарифма плотности энергии лазерного излучения для случаев, когда плотность энергии лазерного излучения более $2 \cdot 10^5$ Дж/м². Эти результаты справедливы только для оксида алюминия, поэтому для большего обобщения данного результата необходимо развитие энергетического подхода, в рамках которого и написана работа [89].

Можно отметить, что большая экспериментальная база по облучению кристаллов оксидов лазерным излучением, а также разработка множества различных методов обработки керамических материалов лазером принадлежат доктору технических наук из московского государственного технологического университета «Станкин» В. В. Кузину. Среди его многочисленных работ особо стоит выделить [90 - 92]. В них обсуждаются основные физико-технические аспекты воздействия импульсного и непрерывного лазерного излучения на оксидные керамики. Полная систематизация экспериментальных данных и физико-технических аспектов, связанных с исследованием воздействия лазерного излучения на кристаллы оксидов, требуют использования энергетического подхода.

Лазерное излучение используется для новых нетрадиционных методов извлечения труднообогатимых ценных компонент из высокоглинистых песков с применением лазерного излучения. В работе [93] описаны краткие теоретические и экспериментальные результаты по укрупнению частиц благородных металлов при их обработке лазерным излучением; развитие данной темы требует более детального исследования с применением энергетического подхода.

1.2.6 Структурные трансформации в оксидах и алюмосиликатах в СВЧ-поле

Воздействие микроволнового излучения на оксиды и различное минеральное сырье стало весьма актуальной проблемой, в которой условно можно выделить два направления: исследования в области специфики спекания керамик (связанные с тепловыми и электрофизическими свойствами простых и сложных оксидов) и исследования в области трансформации кристаллической структуры (полиморфные модификации кристаллов и аморфизации) глинистых минералов.

Принципиальными особенностями процесса воздействия микроволнового излучения на кристаллы оксидов является объемный характер энерговыклада, поэтому для наиболее полного описания этого процесса следует считать оптимальным энергетический подход. Используя воздействие микроволнового излучения на кристаллы оксидов, обладающих малой теплопроводностью, можно сократить время синтеза на один - два порядка. При этом из-за объемного характера СВЧ-воздействия обработке могут подвергаться частицы с диаметром в 20-30 раз больше, чем при обычном обжиге [94]. При спекании оксидной керамики в СВЧ-поле использовались магнетронные печи мощностью от 5 до 10 кВт на частоте 2,45 ГГц, что позволяло вести технологический процесс при температурах до 1900 °С [95, 96]. В работах [95, 96] в рамках энергетического подхода описаны основные преимущества новых СВЧ-технологий спекания оксидных керамик, проявляющихся в снижении температуры спекания на 200÷300 °С [95] и получении мелкокристаллической структуры [96]. Одной из областей экспериментального исследования воздействия СВЧ-полей на природные оксидные керамики является извлечения металлов из минерального сырья. В работе [97] были установлены зависимости структурных перестроек золотосодержащих минералов от скорости поглощения электромагнитной энергии СВЧ-полей. В работе [97] предложен новый способ получения пористого спёка вольфрама в СВЧ-поле, который позволяет извлекать до 99% вольфрама. Это указывает на актуальность темы воздействия СВЧ-полей на кристаллы оксидов и широту приложения энергетического подхода для теоретического описания полученных экспериментальных результатов.

Одним из полуколичественных способов описания процесса спекания оксидных керамик в СВЧ-поле считается метод анализа цветовых параметров

при различных режимах термообработки. Автор диссертации в работе [42] описал спекание глин данным методом. Среди количественных аналитических методов описания процессов спекания наибольшее распространения получили модели, основанные на термодиффузионном механизме, на ускорении массопереноса. Такая теория, построенная в рамках энергетического подхода, является макроскопической и хорошо описывает экспериментальные результаты [98], однако, она не пригодна для анализа процессов структурных превращений, происходящих в простых и сложных оксидах на микро и мезоуровне и при описании аморфизации кристаллических структур.

В последнее время эта задача получила особую актуальность, поскольку при воздействии СВЧ-поля происходят структурные превращения в кристаллической структуре оксидов, изменяющие их функциональные свойства. Алюмосиликаты в настоящее время считают весьма перспективными веществами для разработки новых технологий, в частности, интеркаляции различных полимеров в их кристаллическую структуру.

Наибольший интерес в данной области привлекли слоистые алюмосиликаты (монтмориллонит и каолинит), структурные превращения которых включают аморфизацию кристаллической структуры и будут более подробно рассмотрены в главах 3 и 4, где анализ структурных превращений выполнен в рамках энергетического подхода.

Теоретические исследования поведения различных керамик (в частности, оксидов) в СВЧ-поле начались в 80-х годах [99]. К этому моменту была накоплена обширная экспериментальная база различного воздействия на оксиды [3], однако, экспериментальные исследования воздействия СВЧ-полей на природные алюмосиликаты были скудны. На данный момент, это направление исследований получила большое развитие. Отметим некоторые работы в области воздействия СВЧ-поля на монтмориллонит и каолинит.

В [100] рассмотрено воздействие микроволнового поля в течение 10 минут на морфологию и фазовый состав монтмориллонитовой глины и установлен эффект диспергирования частиц, способствующий повышению адсорбционных свойств системы на один-два порядка при практически неизменном фазовом составе. Полученный результат свидетельствовал о принципиальной возможности модификации поверхности глинистых минералов с высоким содержанием монтмориллонита в электромагнитном поле высокой частоты. Однако, в работе не были получены точные результаты изменения адсорбционных свойств монтмориллонита, а только сообщалось о их принципиальном существовании; кроме того, не было их теоретического обоснования.

В [101] было установлено влияние механизма предварительного нагрева монтмориллонита на сорбционную ёмкость по парам воды. Определено, что при поверхностном тепловом нагреве образца природного монтмориллонита в течение одного часа поглощение воды возрастает более чем в три раза. Найдены преимущества электромагнитной обработки (СВЧ-нагрев) монтмориллонита, позволяющей повысить адсорбционную емкость по парам воды более чем в 5 раз сравнительно с природным образцом и около двух раз

при поверхностном нагреве, и установить сокращение времени обработки в 15 раз. Дериватографический анализ позволил определить область эндоэффектов и потерю массы образца при использовании двух механизмов предварительного нагрева и показать преимущество электромагнитного (СВЧ). На основании кинетических исследований определена лимитирующая стадия внутренней диффузии при сорбции молекул воды на глинистом минерале - монтмориллоните.

На основании кинетических исследований в работе [102] определена лимитирующая стадия внутренней диффузии при сорбции молекул воды на монтмориллоните. Изучение механизма третьего эндотермического эффекта, вызванного воздействием микроволнового поля, позволит прогнозировать адсорбционные свойства монтмориллонитовых глин и получать функциональные материалы с повышенными адсорбционными свойствами, что делает задачу актуальной. Однако, все работы, указывающие на увеличение адсорбционных свойств, не рассматривают как при этом изменялась кристаллическая решетка. Раздел, в котором рассматривается аморфизация кристаллической решетки монтмориллонита в СВЧ-поле, приведена далее.

Резюмируя ситуацию с перспективами использования энергетического подхода к структурным трансформациям в кристаллических оксидах, изложенную в главе 1, можно отметить следующее:

1. Описание структурных превращений в кристаллах оксидов в рамках энергетического подхода при высоких температурах являются наиболее проработанными. На это указывают публикации результаты обширных экспериментальных и теоретических результатов в данной области;

2. В меньшей степени проработанной базой энергетического подхода является анализ структурных превращений, происходящих при воздействии радиации и ультразвука. Здесь, несмотря на наличие экспериментальных и теоретических данные, требуется большая структурированность информации;

3. Наименее научной информативностью обладает, по мнению автора диссертации, анализ структурных превращений при низких (криогенных) температурах и при электромагнитном воздействии в рамках энергетического подхода.

Направление энергетического подхода, описывающего структурные превращения в кристаллах оксидов, происходящие при электромагнитном взаимодействии, является самым актуальным. Графическое представление результатов литературного обзора представлено автором на рис. 1.11.

На рис. 1.11 показана сформированность научной базы описания структурных превращений в кристаллах оксидов при внешних воздействиях. Цветом обозначена степень проработанности научной базой (красным цветом показанная низкая степень сформированности научной базы, фиолетовым - высокая). Видно, что наименее информативной научной базой является анализ структурных превращений в кристаллах оксидов при низкой температуре и электромагнитном воздействии. В меньшей степени проработанной базой является анализ структурных превращений, при воздействии радиации и

ультразвука – они выделены зеленым цветом. Наиболее развитой научной базой является анализ структурных превращений при высоких температурах (выделен фиолетовым цветом).



Рис. 1.11. Графическое представление сформированности научной базы описания структурных превращений в оксидах при внешних воздействиях в рамках энергетического подхода

Основным параметром в расчетах энергии ионной связи кристаллической решетки является постоянная Маделунга. Следовательно, при исследовании структурных превращений в кристаллах оксидов с помощью энергетического подхода, эту константу необходимо исследовать в первую очередь. Постоянная маделунга будет рассмотрена во второй главе.

Глава 2. Описание структурных превращений в кристаллах оксидов с использованием постоянных Маделунга

Связи в оксидах обладают высокой степенью ионности [103], поэтому при включении атомов оксида в кристаллическую решетку, их волновые функции искажаются минимально, и простая теория возмущений адекватно описывает силы решетки. Возмущение первого порядка приводит к классическому дальнедействующему кулоновскому притяжению между ионами противоположного заряда и отталкиванию между ионами одного заряда. Следовательно, на этом уровне приближения мы можем рассматривать ионы как точечные электронные заряды. Однако, теорема Ирншоу утверждает, что система стационарных зарядов не может находиться в равновесии только под действием их собственных электростатических кулоновских сил притяжения и отталкивания [104]. Поэтому необходимо учитывать, что в решетке также присутствуют силы ковалентной связи. Для качественного описания изменений энергии ионной связи в кристаллах оксидов при внешних воздействиях, наличия ковалентной связи учитываться не будет. Подобный подход использовался в работах [104, 105].

Для расчета энергии ионной связи в элементарных ячейках необходимо рассчитать постоянную Маделунга. Постоянная Маделунга A_M играет важную роль в понимании свойств и поведения кристаллических твердых тел, поскольку она связывает электростатический потенциал в ионных кристаллических решетках с их параметрами.

Величина A_M является ключевым параметром, определяющим энергию и стабильность кристаллической структуры, что делает ее основой энергетического подхода описания структурных превращений. Для каждого типа кристаллических структур постоянная Маделунга имеет определенное фиксированное значение, всегда больше единицы, следовательно, ионная энергия, приходящаяся на одну молекулу в кристалле больше, чем для изолированной молекулы в газовой фазе. Значение A_M зависит от числа ионов в формуле химического соединения и определяется лишь геометрией кристалла. Классический метод расчета постоянной Маделунга, который был предложен Эрвином Маделунгом, представляет собой послойное суммирование зарядов [106]:

$$A_M \equiv \sum_{i \neq j} \frac{(\pm)}{p_{ij}}. \quad (2.1)$$

Другая форма записи для формулы (2):

$$\frac{A_M}{R} = \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

где r_{ij} – расстояние от начального иона i до иона с номером j ;

R – расстояние между соседними ионами;

q – заряд иона j .

Значения постоянной Маделунга зависят от того, вычисляется она через параметр элементарной ячейки a или через расстояние между ближайшими

соседними ионами R . Пусть цепочка ионов расположена в одномерном пространстве (рис. 2.1).

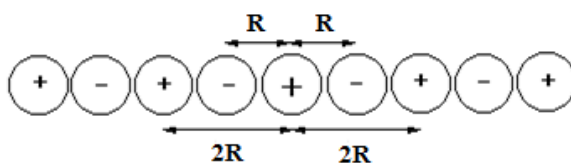


Рис.2.1. Цепочка ионов в одномерном пространстве

Для этой цепочки:

$$\frac{A_M}{R} = 2 \cdot \left[R - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right], \quad (2.3)$$

или

$$A_M = 2 \cdot \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right] = 2 \cdot \ln 2. \quad (2.4)$$

Однако для трехмерной кристаллической структуры просуммировать знакопеременный ряд гораздо сложнее, даже в случае кубической сингонии.

Оригинальная работа Маделунга была опубликована в 1918 году [106], а константы Маделунга для простых кристаллов с кубическими сингониями были рассчитаны более 50 лет назад. Однако, в данной области продолжают исследования, которые можно условно разделить на два направления. Первое - это улучшение скорости расчета постоянных Маделунга, разработка алгоритмов расчета с более быстрой сходимостью рядов. Второе - расчет постоянных Маделунга для сложных кристаллических структур.

Рассмотрим для каких кристаллических структур рассчитаны постоянные Маделунга (второе направление исследований A_M). В числе первых структур со сложной кристаллической решеткой были выбраны интерметаллические соединения, в частности [107], интерметаллид $MgIn$. Его кристаллическая структура была изучена с использованием теории возмущений и псевдопотенциалов, для которых и рассчитывается постоянная Маделунга. Так для решетки гранецентрированной кубической решетки постоянная Маделунга равна 1,79175, а для объемцентрированной кубической решетки 1,79186. На основании данных расчетов были получены условия возникновения длиннопериодической сверхрешетки типа $CuAu$.

Далее расчет постоянной Маделунга стали применять к сложным органическим соединениям и полимерам, что актуально не только для физики конденсированного состояния, но и, например, для нефтехимии и фармацевтики. В работе [108] рассчитаны значения кристаллической структуры органических солей (рис. 2.2), и показано как различаются значения постоянных Маделунга при незначительных изменениях положений ионов в кристалле.

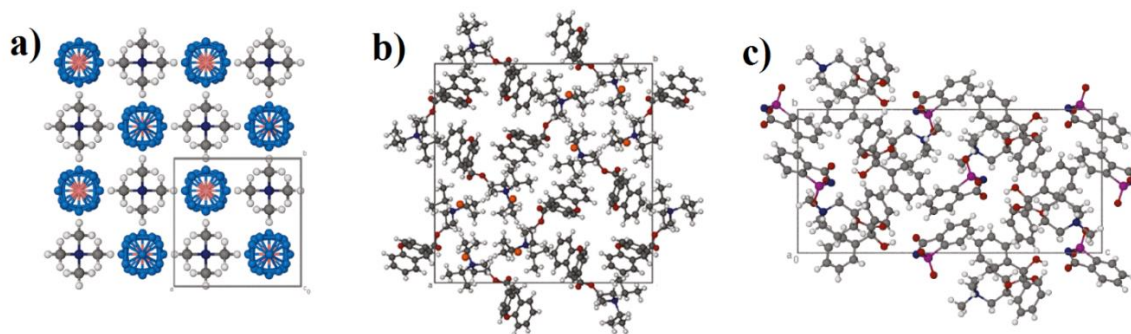


Рис. 2.2. Кристаллические структуры органических солей для которых были рассчитаны постоянные Маделунга **a)** $[\text{NMe}_4][\text{BF}_4]$ (кубическая сингония) **b)** $[\text{Prop}][\text{Br}]$ (кубическая сингония) **c)** $[\text{Mer}][\text{Sacc}]$ (тетрагональная сингония)

Таким образом, по значению постоянной Маделунга в сложных кристаллических структурах можно судить о деформации (и виде деформации) элементарных ячеек. Данный результат полностью согласуется с результатом работы [109], где вычислялись значения постоянных Маделунга для решеток, в которых задавались случайные расположения ионов. Было показано, что энергия решеток увеличивается с ростом беспорядка расположения ионов.

В последнее время расчет постоянных Маделунга представляет интерес для понимания и прогнозирования свойств поверхностей. В работе [110] постоянные Маделунга были рассчитаны для ионных наноструктур и нанопереходов, таких как нанотрубки MgO . Оценка постоянных Маделунга для поверхностей, рассмотренных в [110], позволяет строить карты поверхностей, где точками выступают различные значения постоянных Маделунга. Рассчитанные значения для нанотрубок MgO хорошо коррелируют с расчетами, полученными методами DFT (теории функционала плотности). В [111] рассмотрены постоянные Маделунга для структур вблизи поверхностей NaCl (100), NaCl (110), CsCl (110), цинковой обманки (110), вюрцита (1120) и рутила (001) после фотоэмиссии. Встречаются работы, для которых были посчитаны значения свободных энергий для кристаллических структур с помощью DFT, но нет результатов расчета постоянных Маделунга. В других работах постоянные Маделунга служат подтверждением расчетов из первых принципов [112, 113]. Данный результат еще раз подчеркивает актуальность расчета постоянных Маделунга, как дополнительного метода, подтверждающего более сложные модели.

Постоянные Маделунга рассчитывали для структур в аномальных условиях. В работе [114] был сделан теоретический анализ экспериментальных результатов, получения структурных фазовых переходов в FeI_2 подвергнутых давлению до 20 ГПа. Рассмотрены зависимости потенциалов межатомного взаимодействия параметров элементарной ячейки и углов связи в структуре I-Fe-I в FeI_2 от давления. Была выявлена сильная корреляция между постоянной Маделунга, долей ионной связи и углом связи в зависимости от давления: при увеличении давления кулоновская энергия, которая зависит от постоянной Маделунга и доля ионной связи имеют

тенденцию к снижению, тогда как ковалентная энергия, зависящая от угла связи, имеет тенденцию к увеличению. Обнаружено, что при давлении $P=16,9$ ГПа постоянная Маделунга, доля ионной связи и угол связи в структуре I–Fe–I достигают хорошо выраженных минимальных значений. Как следствие, при более высоком давлении энергия связи в кристаллической структуре FeI_2 , состоящая из кулоновской и ковалентной энергии, достигает своего минимального значения в $6,46$ эВ, что приводит к дестабилизации структуры и частичному переходу начальной фазы FeI_2 в новую фазу. На основании этого сделан вывод о том, что для FeI_2 и соединений изоструктурных с этим кристаллом, анализ зависимости константы Маделунга и угла связи от давления может быть полезен при прогнозировании возможных структурных фазовых переходов в экспериментальных исследованиях.

В работе [115] определена постоянная Маделунга для монокристалла SrF_2 в интервале температур $4,2-300$ К. Упругие постоянные и постоянная Маделунга SrF_2 рассчитаны из теоретически модели с жесткими ионами. В соответствии с классической теорией ионной решетки объемный модуль упругости K задается как

$$K = \left[(n_0 - 1) \frac{A_M}{9\delta} \right] \left(\frac{q^2}{r_0^4} \right) \quad (2.5)$$

где A_M – постоянная Маделунга,

δ – постоянная, определяющая сингонию решетки,

n_0 – показатель, характеризующий отталкивающие силы в решетке,

q – электронный заряд ионов.

Полученные результаты были сопоставлены с расчетами для других щелочными редкоземельных соединений (CaF_2 и BaF_2). Поскольку все три щелочноземельных фториды имеют одинаковую кристаллическую структуру, можно предположить, они имеют одинаковые значения A_M и δ . Тогда приведенный объемный модуль упругости должен быть равен для всех трех кристаллов. Однако, в работе [115] показано, что это не так. Модель жестких ионов наименее применима к фториду бария.

Из рассмотренных источников, только в работе [108] рассматриваются структуры, которые имеют низкосимметричные сингонии, поэтому данная тема очень актуальна и малоизучена.

Рассмотрим методы расчёта расчета постоянных Маделунга (первое направление исследований A_M). Метод прямого суммирования непригоден для расчета постоянной Маделунга и, как следствие, энергии между ионами кристаллической решетки в сложных оксидах и алюмосиликатах. Так, значение постоянной Маделунга для $CsCl$ начинает расходиться, если использовать классический метод прямого суммирования (рис. 2.3) [116]. На основании этого можно сделать вывод, что данный метод имеет ряд недостатков [116, 21].

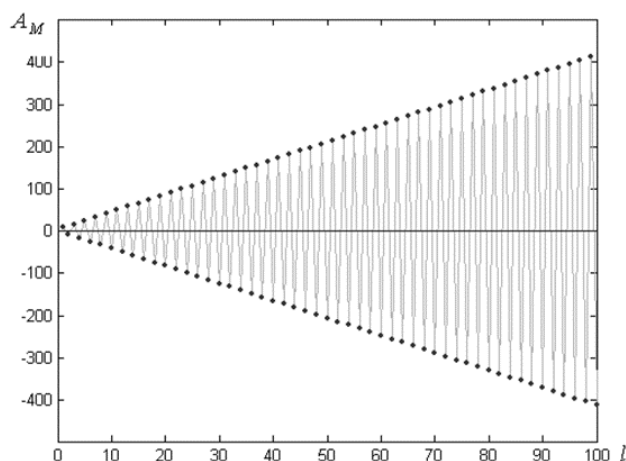


Рис. 2.3. Визуализация расходимости постоянной Маделунга для CsCl (кубическая сингония) [116]

К недостаткам относят:

1. В трехмерных структурах невозможно обоснованно составить знакопеременный ряд из ионов;
2. Сложно (иногда невозможно) построить ряд так, чтобы его члены (положительные и отрицательные) компенсировали друг друга, и он бы становился быстро сходящимся;
3. Ряды, полученные методом прямого суммирования, для расчета постоянной Маделунга, часто расходятся.

Поэтому было необходимо разработать и усовершенствовать методы расчета постоянных Маделунга. Различные методы расчета постоянных Маделунга с их достоинствами и недостатками рассмотрены в следующем разделе.

2.1 Классические методы расчета постоянных Маделунга

Американский физик Эвьен (Н.М. Evjen) предложил простой метод, позволяющий улучшить сходимость ряда [117, 118]. Метод заключается в выделении электрически нейтральной группы частиц (нейтральные комплексы) для вычисления решеточных сумм.

Рассмотрим метод Эвьена на примере расчета постоянной Маделунга для оксида железа (пространственная группа $225 (Fm\bar{3}m)$, тип кристалла NaCl, рис. 2.4) [119]. Оксид железа как объект исследования выбран не только для апробации методики расчета. Оксиды железа, отличающиеся интенсивными полиморфными превращениями при воздействии СВЧ-поля, могут быть использованы для усовершенствования технологических процессов и регулирования структурных трансформаций. Подробнее в разделе 2.3.

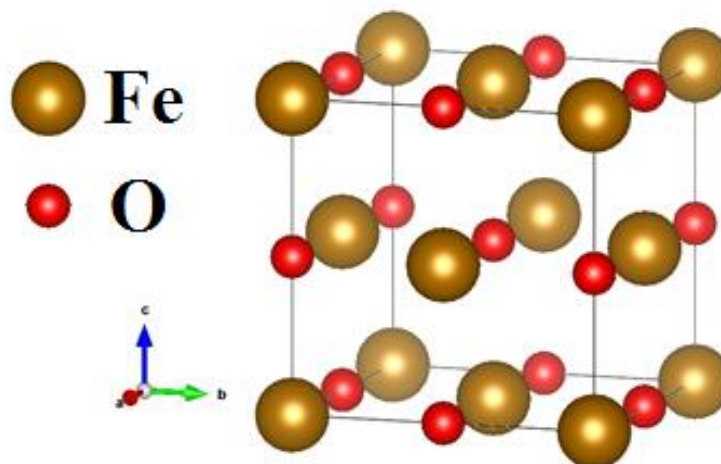


Рис. 2.4. Элементарная ячейка оксида железа

За исходный в структуре оксида кислорода выберем ион кислорода, ближайшими соседями которого являются 6 ионов железа, расстояние до которых равно 1 (в терминах p_{ij}), таким образом, положительный вклад составляет 6/1. Следующими за ближайшими ионами идут 12 ионов кислорода на расстоянии $\sqrt{2}$ с отрицательным вкладом $-12/\sqrt{2}$, далее 8 ионов железа на расстоянии $\sqrt{3}$ с вкладом $8/\sqrt{3}$ и т.д. Таким образом, образуется знакопеременный числовой ряд:

$$A_M = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} + \dots \quad (2.6)$$

Этот ряд очень медленно сходится.

Для улучшения сходимости ряда необходимо выделить группы ионов, так чтобы суммарный заряд стремился к нулю. При этом заряд может быть поделен между разными группами ионов, а его значение стать дробным. Выделения таких электрически нейтральных ансамблей ионов связано с тем, что их потенциал падает с расстоянием гораздо быстрее, чем при избытке заряда [117]. Однако, метод Эвьена затруднительно применять для любых сингоний, кроме кубических, т.к. в сингониях с низкой симметрией сложнее выделять нейтральные ансамбли ионов. Таким образом, метод Эвьена нецелесообразно использовать для расчета энергии ионной связи в кристаллической решетке сложных оксидов и алюмосиликатов.

Одним из наилучших методов определения постоянной Маделунга считается метод Эвальда [120 - 122]. Этот метод, названный в честь немецкого физика Эвальда Пауля Питера, позволяет вычислять энергии электростатических взаимодействий в кристаллах. По Эвальду является частным случаем суммирования Пуассона, в которой энергии взаимодействия в реальном пространстве заменяются на эквивалентное суммирование в пространстве Фурье:

$$-\nabla^2 \Phi(\vec{r}) = 4\pi \sum_{j=1}^N q_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2.7)$$

Достоинством этого подхода является быстрая сходимость ряда, если реальные взаимодействия являются дальними. Энергия электростатических взаимодействий включает близкие и дальние взаимодействия, поэтому разделяют потенциалы взаимодействий на компоненту ближнего взаимодействия (где суммирование идет в реальном пространстве) и дальнего взаимодействия (где суммирование идет в пространстве Фурье) [120].

Потенциал взаимодействия равен сумме двух компонент:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_{sr}(\vec{r}) + \varphi_{lr}(\vec{r}), \quad (2.8)$$

где φ_{sr} - составляющая ближнего действия (для реального пространства);

φ_{lr} - составляющая дальнего действия (для пространства Фурье).

Составляющая дальнего действия должна быть конечна для всех аргументов (особенно $\vec{r} = 0$). Она может иметь любую удобную математическую форму. Типичным представлением является Гауссово распределение. Использование преобразования Фурье предполагает бесконечно периодичную систему, такую как кристаллическая решетка.

Повторяющийся элемент в этой предполагаемой периодичной системе называется элементарной ячейкой. Элементарная ячейка в кристаллической решетке выбирается как «центральная» для начала отсчета, а оставшиеся называются трансляциями. Энергия взаимодействия дальнего действия – сумма взаимодействий энергий между зарядами центральной элементарной ячейки и всеми зарядами решетки. Эта энергия взаимодействия может быть представлена как двойной интеграл по двум пространственным плотностям зарядов, называемым пространством элементарной ячейки и кристаллической решетки:

$$E_{lr} = \iint \rho_{TOT}(\vec{r}) \cdot \rho_{us}(\vec{r}') \cdot \varphi(\vec{r} - \vec{r}') \cdot dr \cdot dr' \quad (2.9)$$

где пространственная плотность заряда элементарной ячейки $\rho_{us}(r)$ является суммой по расстояниям r_k зарядов q_k в центральной элементарной ячейке:

$$\rho_{us}(\vec{r}) = \sum_{charges_k} q_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) \quad (2.10)$$

полная пространственная плотность заряда является суммой по зарядам q_k элементарных ячеек и их периодическими повторениями:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n_1, n_2, n_3} \sum_{charges_k} q_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k - n_1 \vec{a}_1 - n_2 \vec{a}_2 - n_3 \vec{a}_3) \quad (2.11)$$

где $\delta(x)$ – дельта-функция Римана;

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ – векторы решетки,

n_1, n_2, n_3 – коэффициенты, при этом $n \in N$.

Полная пространственная сумма $\rho(\vec{r})$ может быть представлена как свертка $\rho_{us}(\vec{r})$ с решеточной функцией $L(\vec{r})$:

$$L(\vec{r}) = \sum_{n_1, n_2, n_3} \delta(\vec{r} - n_1 \vec{a}_1 - n_2 \vec{a}_2 - n_3 \vec{a}_3). \quad (2.12)$$

После свертки получается преобразование Фурье:

$$\rho(\vec{k}) = \tilde{L}(\vec{k}) \cdot \tilde{\rho}_{us}(\vec{k}) \quad (2.13)$$

здесь преобразование Фурье решеточной функции – это суммой по дельта-функции:

$$\tilde{L}(\vec{k}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \sum_{m_1, m_2, m_3} \delta(\vec{r} - n_1 \vec{b}_1 - n_2 \vec{b}_2 - n_3 \vec{b}_3) \quad (2.14)$$

где $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ - векторы обратного пространства (например $b_1 = \frac{(a_2 \times a_3)}{\Omega}$), а $\Omega = \vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ – это объем центральной элементарной ячейки).

В качестве примера определим действующий одночастичный потенциал:

$$\nu(\vec{r}) = \int \rho_{uc}(\vec{r}') \varphi(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.15)$$

Выполнив преобразование Фурье получим уравнение:

$$\tilde{V}(\vec{k}) = \tilde{\rho}_{us}(\vec{k}) \tilde{\Phi}(\vec{k}), \quad (2.16)$$

где преобразование Фурье описывается:

$$\tilde{V}(\vec{k}) = \int \nu(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.17)$$

Энергию определим, как интеграл по полной пространственной плотности:

$$E_{lr} = \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \tilde{\rho}_{tot}^*(\vec{k}) \tilde{V}(\vec{k}) = \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \tilde{L}^*(\vec{k}) |\tilde{\rho}_{us}(\vec{k})|^2 \tilde{\Phi}(\vec{k}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{m_1, m_2, m_3} |\tilde{\rho}_{us}(\vec{k})|^2 \tilde{\Phi}(\vec{k}) \quad (2.18)$$

где $k = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$

Вычисляя $\rho_{uc}(\vec{r})$, суммирование/интегрирование по k является прямым и быстро сходится. Основная причина плохой сходимости – неправильное определение элементарной ячейки, в которой заряд должен быть нейтрален, чтобы избежать расходимости ряда [117].

Метод Эвальда применим для реальных кристаллов, но основным недостатком этого метода является его математическая сложность (требуются вычисления тройных сумм от весьма сложных выражений) и недостаточно высокая сходимость рядов. Дополнительная трудность в методе Эвальда связана с выбором оптимального обрезавшего фактора, который выделяет для расчета некую область в кристалле [123]. В работе [124] сообщалось, что метод не подходит для геометрии нанолита (2D + h) и простых наноструктур.

Модифицированный метод Эвальда предложен 1967 году Шоллом (С.А. Sholl) [125], автор диссертации назвал его – методом Эвальда-Шолла. Принцип суммирования в данном методе также основан на формуле суммирования Пуассона, который в одном измерении записываются, что:

$$\sum_{\lambda_1=-\infty}^{\infty} f(\lambda_1) = \sum_{\mu_1=-\infty}^{\infty} \bar{f}(\mu_1) \quad (2.19)$$

где

$$\tilde{f}(y) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi ixy} f(x) dx \quad (2.20)$$

является преобразованием Фурье $f(x)$. Достоинством этой формулы в повышении скорости сходимости суммирования за счёт того, что преобразование Фурье является медленно убывающей функцией для, наоборот, быстро убывающей функцией.

Обобщения для двух- и трехмерного пространства:

$$\sum_{\lambda_1, \lambda_2} f(r_{\lambda_1, \lambda_2}) = \frac{1}{\omega} \sum_{\mu_1, \mu_2} \tilde{f}(h_{\mu_1, \mu_2}) \quad (2.21)$$

$$\sum_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3} f(r_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mu_1, \mu_2, \mu_3} \tilde{f}(h_{\mu_1, \mu_2, \mu_3}) \quad (2.22)$$

где r_{λ_1, λ_2} и $r_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3}$ являются векторами в двух- и трехмерных решетках, задаваемыми a_1, a_2 и a_1, a_2, a_3 , соответственно. h_{μ_1, μ_2} и h_{μ_1, μ_2, μ_3} являются векторами, соответствующих двух- и трехмерных решеток определяемыми b_1, b_2 и b_1, b_2, b_3 , где

$$a_i \cdot b_j = \delta_{ij}, \quad (2.23)$$

ω - это площадь элементарной ячейки, определяемая a_1, a_2 .

Метод расчета постоянной Маделунга основан на преобразования линейного (для одномерного пространства) или плоского (для двухмерного пространства) суммирования суммы в трехмерном пространстве из сумм в обратном пространстве с помощью формулы суммирования Пуассона. Например,

$$\sum_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3} f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \frac{1}{\omega} \sum_{\lambda_3} \sum_{\mu_1, \mu_2} \tilde{f}(\lambda_3, \mu_1, \mu_2) \quad (2.24)$$

соответствует вычисленной сумме в каждой h_3 плоскости, а затем добавляя вклад от каждой плоскости. обеспечивает более простой и более естественный подход к некоторым проблемам. Полученное выражение быстро сходится, включает в себя простые хорошие табличные функции в удобной форме для дифференциации относительно осевого отношения в моноклинных кристаллах. Метод Шолла может быть использована и для триклинных кристаллов, однако, это увеличивает сложность по сравнению с методом Эвальда. Кроме того, метод Шолла также является математически сложным.

Еще один модифицированный метод Эвальда предложил в 1972 году В.В. Авилов [126]. Метод, который автор диссертации назвал методом Эвальда-Авилова, обобщен на произвольные структуры. Исследуемую кристаллическую структуру разбивают на подрешетки таким образом, чтобы элементарная ячейка каждой подрешетки содержала лишь один заряженный ион.

Рассмотрим поле одной из подрешеток систему координат можно выбрать так, чтобы базисные векторы элементарных трансляций прямой решетки $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ и обратной решетки $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ имели отличный от нуля следующие составляющие:

$$\vec{a} = (a, 0, 0), \quad \vec{a}^* = (a_x^*, a_y^*, a_z^*), \quad (2.25)$$

$$\vec{b} = (b_x, b_y, 0), \quad \vec{b}^* = (0, b_y^*, b_z^*), \quad (2.26)$$

В качестве элементарной ячейки берут параллелепипед, построенный на векторах $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. В центре ячейки расположен ион заряда q . Принцип суммирования также основан на формуле суммирования Пуассона, при этом плотность пространственного заряда ρ обусловлена зарядом иона q , расположенного в центре ячейки, и фоновым зарядом противоположного знака, равномерно размазанным по объему:

$$\rho(x, y, z) = q\delta(x)\delta(y)\delta(z) - \frac{q}{V}, \quad (2.27)$$

где $V = ab_y c_z$ – объем ячейки.

Граничным условием для потенциала U является его периодичность по базисным векторам элементарных трансляций. Это условие требует равенства как самого потенциала U , так и его градиента на противоположных гранях параллелепипеда элементарной ячейки. Решение однородного уравнения, обладающее требуемой периодичностью, записывается в виде двойного ряда Фурье, сохранив явную зависимость от координаты z :

$$U_1 = \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}, z) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (2.28)$$

Дифференцированием легко убедиться, что частное решение неоднородного уравнения можно записать в виде:

$$U_2(\vec{r}, z) = \frac{2\pi q}{ab_y} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{e^{-k|z| + i\vec{k}\vec{r}}}{k} - \frac{2\pi q}{V} (c_z |z| - z^2). \quad (2.29)$$

Суммарный потенциал U равен:

$$U = \sum_{\vec{k} \neq 0} \left[\frac{2\pi q}{ab_y k} e^{-k|z|} + C(\vec{k}) e^{-kz} + D(\vec{k}) e^{kz} \right] \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} - \frac{2\pi q}{V} (c_z |z| - z^2). \quad (2.30)$$

Дифференцируя и решая уравнения относительно $C(\vec{k})$ и $D(\vec{k})$, получим:

$$\left. \begin{aligned} C(\vec{k}) &= \frac{2\pi q}{ab_y k \left\{ e^{kc_z - i(k_x c_x + k_y c_y)} - 1 \right\}}, \\ D(\vec{k}) &= \frac{2\pi q}{ab_y k \left\{ e^{kc_z + i(k_x c_x + k_y c_y)} - 1 \right\}}. \end{aligned} \right\} \quad (2.31)$$

Для того, чтобы получить энергию взаимодействия иона в поле его собственной подрешетки, необходимо в начале координат вычислить потенциал, создаваемый всеми зарядами подрешетки, за исключением иона,

расположенного в этой точке. Для этого рассматривается расходящийся в нуле член суммарного потенциала:

$$U_3(x, y, z) = \frac{2\pi q}{ab_y} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{e^{-k|z| + i\vec{k}\vec{r}}}{k}. \quad (2.32)$$

Потенциал U_3 представляет поле двумерной решетки зарядов q на плоскости фонового заряда, т.е. суммарный потенциал всех цепочек зарядов. Тогда выражение для потенциала взаимодействия иона заряда q со всеми остальными зарядами подрешетки:

$$U_S = \sum_{\vec{k} \neq 0} \left[C(\vec{k}) + D(\vec{k}) \right] + \frac{8q}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} K_0 \left(\frac{2\pi mnb}{a} y \right) \cos \left(\frac{2\pi mnb}{a} x \right) + \frac{2q}{a} \left[\gamma - \ln \left(\frac{4\pi a}{b_y} \right) \right] \quad (2.33)$$

где K_0 – функция Макдональда нулевого порядка.

Энергия фонового заряда в поле подрешетки:

$$W_\phi = qq_1 \frac{\pi c}{3ab_y} z. \quad (2.34)$$

Данных формул достаточно для вычисления постоянной Маделунга для сложных кристаллических структур.

2.2 Современные методы расчета постоянных Маделунга. Метод Харрисона

К современным методам расчета постоянных Маделунга относят методы Харрисона, Гайо, Сильвестрелли и Сычева, которые можно объединить как метод «расширяющихся кубов» или «the method of expanding cubes» (ЕС). Эти методы разработаны в XXI веке и по праву могут быть названы «современными». Наибольший вклад в развитие метода расчета постоянной Маделунга внес Харрисон [127], поэтому в данной работе все трансформации метода ЕС автор диссертации называет методом Харрисона. Опишем математическую сущность данного метода, которая наиболее полно раскрыта в работе [128].

Рассмотрим систему из N заряженных точек (частиц), расположенных в $\{\vec{r}_j, j=1, \dots, N\}$ в кубической области Ω с длиной стороны L . Пусть $\Phi(\vec{r})$ – распределение электрического потенциала, сформированное этими точечными источниками и граничными условиями. Внутри области Ω распределение потенциала удовлетворяет уравнению Пуассона, и может быть выражено в виде бесконечной суммы:

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\vec{r}_j - \vec{r}|} + \sum_{i=N+1}^{\infty} \frac{q_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}|} \quad (2.35)$$

где первое слагаемое является потенциалом точечных источников, а второе слагаемое описывает вклад фонового заряда от бесконечного числа

частиц, которые вводятся для удовлетворения граничного условия. Например, если граничное условие является периодическим, то

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\vec{r}_j + \vec{k}L - \vec{r}|}, \quad (2.36)$$

где \vec{k} - целочисленные волновые векторы, а получаемая структура является периодической копией от исходных зарядов. Если граница представляет собой диэлектрическую границу раздела, то граничные условия преобразуются в непрерывный потенциал и диэлектрическое смещение:

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \sum_{j=1}^N \frac{(\gamma)^{|\vec{k}|} q_j}{|\vec{r}_{j,\vec{k}} + \vec{k}L - \vec{r}|}, \quad (2.37)$$

где $\gamma = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}$ - отношение между внешней и внутренней частью диэлектрических границ раздела,

$|\vec{k}|$ - сумма абсолютных целочисленных значений волновых векторов всех компонентов,

$\vec{r}_{j,\vec{k}} = (-1)^{|\vec{k}|} \circ \vec{r}_j$ - поэлементное возведение в степень и произведение значений радиус-векторов, при этом построения идут путем итерационных отображений источников всех шести граничных граней. Схематично итерационные отображения точечных источников, разработанное автором диссертации, приведено на рис. 2.5.

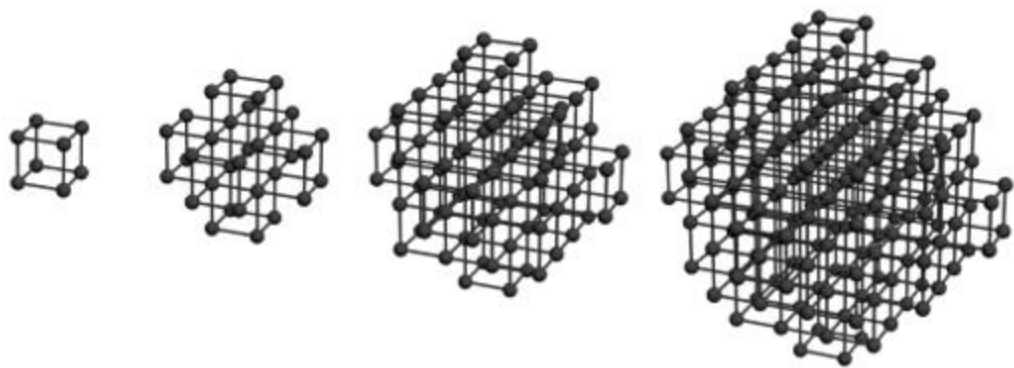


Рис. 2.5. Итерационные отображения точечных источников в методе Харрисона

Подобные суммы можно найти, когда граничное условие представляет собой комбинацию различных типов граничных условий. К таким условиям можно отнести условия Дирихле, Неймана, Робина и т.п. Эти бесконечные суммы часто являются медленно сходящимися, условно сходящимися или даже расходящимися. Для улучшения и увеличения скорости сходимости используется метод Харрисона. Рассмотрим его более детально.

Рассмотрим сумму бесконечной системы частиц, имеющих разные заряды. Как схематически показано на рис. 2.6, вводится искусственная

граница $\partial\Omega_S$ сферической формы, чтобы отделить бесконечную систему так, что область Ω_S включала в себя область Ω , и они имеют один и тот же центр в начале координат. Сферический радиус обозначим R_S . Пусть $\{q_j, j=1, \dots, N_S\}$ будет набором этих зарядов в сфере, N зарядов являются точечными источниками в области Ω , тогда оставшиеся $(N_S - N)$ заряды, находящиеся около области Ω . Электрический потенциал можно переписать в сумму двух вкладов:

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi_{in} + \Phi_{out} \quad (2.38)$$

где Φ_{out} - электрический потенциал, создаваемый всеми точечными зарядами вне области $\partial\Omega_S$;

Φ_{in} - электрический потенциал, создаваемый всеми точечными зарядами в области Ω_S .

Для расчета электрического потенциала, создаваемого всеми точечными зарядами вне области $\partial\Omega_S$ используется вторая формула Грина, чтобы преобразовать разложение сферической гармоники Φ_{out} в поверхностный интеграл по $\partial\Omega_S$. Это ускоряет вычисления, потому что преобразование к поверхностному интегралу приводит к сумме точечных отображений. Пусть

$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ - функция Грина для свободного пространства. Так как Φ_{out}

удовлетворяет уравнению Лапласа $\nabla^2\Phi_{out} = 0$ (формула 2.7) для $\vec{r} \in \Omega$, использование второй формулы Грина дает уравнение:

$$\Phi_{out} = \frac{1}{4\pi} \int_{\partial\Omega_S} \left[G \frac{\partial\Phi_{out}(\vec{r}')}{\partial n'} - \Phi_{out}(\vec{r}') \frac{\partial G}{\partial n'} \right] dS' \quad (2.39)$$

где \vec{n}' - единичная нормировка для \vec{r}' .

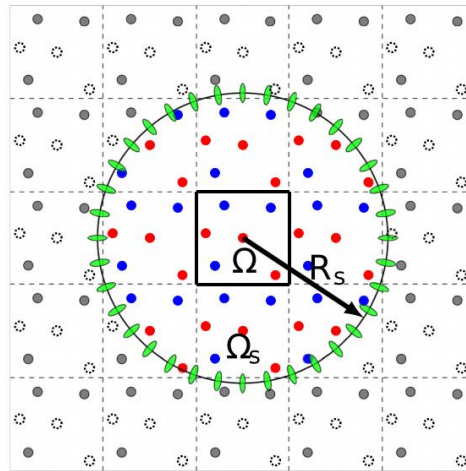


Рис. 2.6. Иллюстрация метода Харрисона для бесконечной системы частиц, где Ω – центральная область (ячейка), $\partial\Omega_S$ - вспомогательная граница.

Чтобы применить формулу (2.39) для кулоновского потенциала, производят аппроксимирование двумя поверхностными зарядами. Поверхностные интегралы не являются сингулярными и могут быть аппроксимированы традиционными числовыми методами. Одной из трудностей для интегрирования по сферической поверхности является искажения координат точек, поскольку кристаллические решетки могут содержать дефекты, приводящие к потере точности. Здесь часто используют соотношение, позволяющее увеличить точность

$$\int_{\Omega_S} f(\vec{r}') dS' \approx \frac{2\pi R_S^2}{F} \sum_{j=0}^F [1 + \cos(\pi z_j)] [f(\vec{r}_{2j+1}) + f(\vec{r}_{2j+2})] \quad (2.40)$$

где F – число ряда Фибоначчи;

$$z_j = -1 + \frac{2j}{F}. \quad (2.41)$$

После преобразования формулы (2.39) получаем простое выражение:

$$\Phi_{out}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \frac{Q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|}. \quad (2.42)$$

Таким образом, методологически метод Харрисона состоит из двух этапов: на первом происходит аппроксимация бесконечной суммы вне заданной поверхности с помощью гармонического ряда, а на втором следует гармоническое отображение из этого ряда на поверхностный интеграл. Однако, при формировании программ для ЭВМ для расчета постоянных Маделунга с помощью метода Харрисона требуется большее количество этапов. Это связано с тем, что прямая реализация метода Харрисона является достаточно громоздкой. Также к основным недостаткам метода Харрисона относят применимость данного метода лишь к кубическим сингониям. В последнее время метод Харрисона был усовершенствован различными способами. Например, в работе [110] расчет постоянных Маделунга идет с помощью суммирования постоянных Маделунга для малых структур из которых состоит материал. В работе [128] метод Харрисона назван как «алгоритм отображения гармонических поверхностей» или «harmonic surface mapping algorithm» (HSMA).

Одним из способов усовершенствования метода Харрисона - введение в метод матричной математической модели описания кристаллов. Эта модель предлагает способ описания кристаллической структуры с учетом симметрии куба, что позволяет сократить объем исходных данных, характеризующих трехмерную структуру вещества, а также улучшение сходимости рядов. Этот метод усовершенствования метода Харрисона предложил Сычева М.С. в [116], поэтому автор диссертации назвал этот метод – методом Харрисона-Сычева. Автор диссертации дополнил и переосмыслил метод Харрисона-Сычева для вычисления постоянных Маделунга для кубических кристаллов. Определиться с основными понятиями, введенным автором диссертации, которые были апробированы в [129]. В работе [116] вместо термина «базовая кристаллическая структура», введенного автором диссертации, используется

«трехмерный координационный слой», который не отражает физическую составляющую модели и способен вызывать противоречие («трехмерный» и «слой»). «Базовая кристаллическая структура», по мнению автора диссертации, более подходящий термин.

Базовая кристаллическая структура (БКС) - куб с правильно расположенными и периодически повторяющимися узлами, состоящая из 8 элементарных примитивных ячеек, содержащих 27 узлов (рис. 2.7.a). В такой первичной БКС узлы располагаются в вершинах, центрах граней и центрах ребер. Каждая последующая базовая кристаллическая структура увеличивается в размерах по трем направлениям на половину длины или длину ребра. БКС имеет 6 эквивалентных граней, и поэтому можно рассматривать не весь куб целиком, а только одну из его граней. Повторяемость расположения узлов кристаллической решетки, образующих каждую из граней куба и размещенных на равных расстояниях от его центра, позволяет перейти к двумерному представлению в форме квадрата. Грань базовой кристаллической структуры приведена на рис.2.8.a.

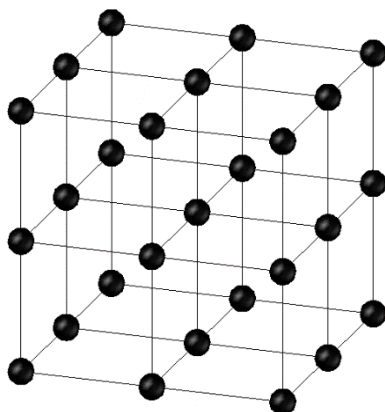


Рис. 2.7.a. Первичная базовая кристаллическая структура, содержащая 27 узлов

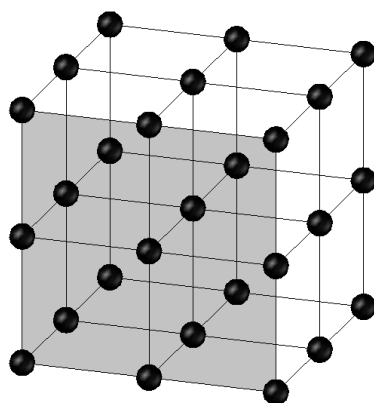


Рис. 2.8.a. Грань трехмерной базовой кристаллической структуры, содержащая 9 узлов

Каждая грань содержит в вершинах 4 узла (желтый цвет) из 8, содержащихся в базовой кристаллической структуре, 4 узла в серединах ребер (синий цвет). Всего в кубе 12 таких узлов. В центре каждой из шести граней куба находятся еще один узел (красный цвет); таких узлов всего 6 (рис. 2.7.b).

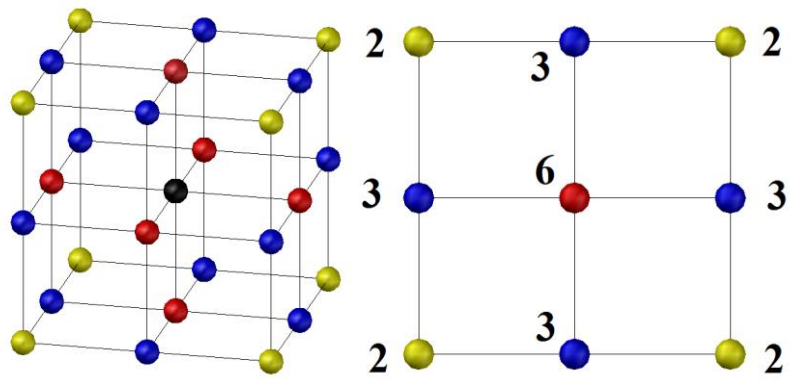


Рис. 2.7.b. Первый этап приведения трехмерной базовой кристаллической структуры к двумерному слою

Квадратная грань обладает четырьмя осями симметрии (2 – 4-го порядка и 2 – второго порядка) поэтому представление рассматриваемого слоя может быть преобразовано следующим образом. От квадрата с 9 узлами можно перейти к квадрату с четырьмя узлами: сложить почленно значения (например, заряд, координату и т.д.), характеризующие узлы правого и левого ребер (рис. 3.7.c).

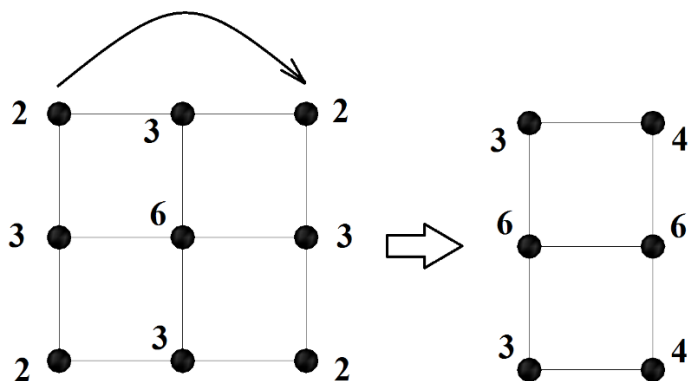


Рис. 2.7.c. Второй этап приведения трехмерной базовой кристаллической структуры к двумерному слою

Далее сложим почленно значения, которые характеризуют узлы верхнего и нижнего ребра (рис. 2.7.d).

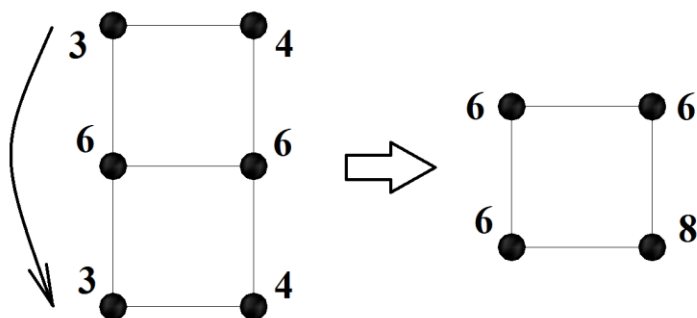


Рис. 2.7.d. Третий этап приведения трехмерной базовой кристаллической структуры к двумерному слою

Далее сложим почленно значения, которые характеризуют узлы верхнего правого и нижнего левого узла квадрата (рис. 2.7.е).

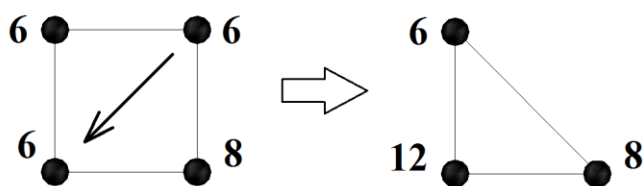


Рис. 2.7.е – Четвертый этап приведения трехмерной базовой кристаллической структуры к двумерному слою

Для отображения общего количества пространственных узлов первой БКС необходимо рассматривать три типа узлов: расположенных в гранях, на серединах ребер и в вершинах куба. Математическое описание расположения частиц в БКС можно сделать с помощью **универсальной количественной матрицы (УКМ)**. В рамках предлагаемого подхода матрица K_1 :

$$K_1 = \begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 12 & 8 \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

Рассмотрим методику получения количественных матриц больших базовых кристаллических структур, которые получены с помощью трансляции.

Опишем, в качестве примера, пятую базовую кристаллическую структуру (рис. 2.8.b).

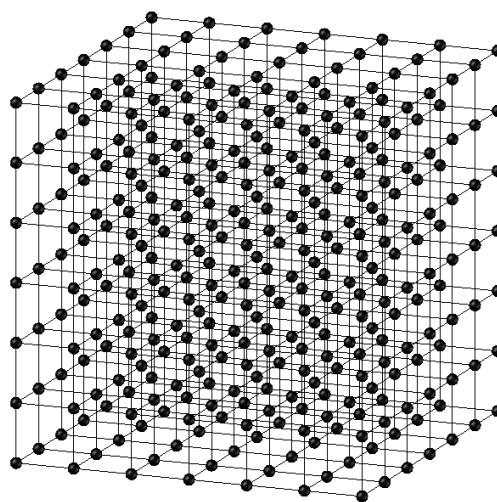


Рис. 2.8.b. Пятая базовая кристаллическая структура

Универсальная количественная матрица для пятой базовой кристаллической структуры является нижней треугольной матрицей шестого порядка:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & 0 & 0 & 0 \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & 0 & 0 \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} & a_{54} & a_{55} & 0 \\ a_{61} & a_{62} & a_{63} & a_{64} & a_{65} & a_{66} \end{pmatrix}$$

На первом этапе формирования универсальной количественной матрицы ее элементы a_{11} , a_{21} , a_{22} задаем равными единицы. В данном случае они характеризуют малый квадрат с узлами на грани куба (рис. 2.8.с).

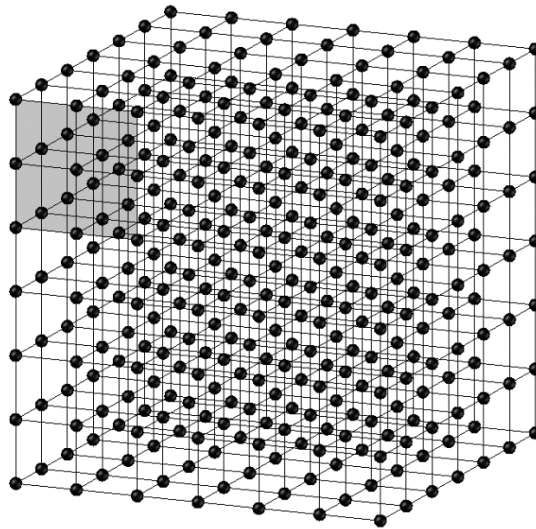


Рис. 2.8.с. Часть грани пятой базовой кристаллической структуры

Элементы матрицы a_{32} , a_{42} , a_{43} , a_{52} , a_{53} , a_{54} равны 2, т.к. при увеличении размеров квадратов на грани куба учитывается узлы, которые лежат между вершинами квадрата. Элементы матрицы a_{61} и a_{66} равны $1/2$ и $1/3$, соответственно. В данном случае, для куба узлы на ребре будут иметь коэффициенты $1/2$ и $1/3$, т.к. эта величина характеризует вклад этого узла грани в куб в целом. Элементы матрицы a_{62} , a_{63} и a_{64} , a_{65} равны $2 \cdot \frac{1}{2} = 1$, т.к. мы учитываем и их вклад в куб в целом, и то, учет узлов, которые лежат между вершинами квадрата. Все остальные элементы матрицы также равны 1. В результате получаем матрицу:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 2 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 2 & 2 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 1 & 1 & 1 & 1 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

На втором этапе каждый элемент матрицы умножим на 6, т.к. граней в кубе 6 граней. Получим:

$$\begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 6 & 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 6 & 12 & 6 & 0 & 0 & 0 \\ 6 & 12 & 12 & 6 & 0 & 0 \\ 6 & 12 & 12 & 12 & 6 & 0 \\ 3 & 12 & 12 & 12 & 12 & 2 \end{pmatrix}$$

На третьем этапе каждый элемент (кроме элемента a_{11}) матрицы умножим на 4 т.к. квадрат обладает 4 осями симметрии. Элемент a_{11} характеризует только количество граней, следовательно, его на 4 умножать не нужно. Получим:

$$\begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 24 & 24 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 24 & 48 & 24 & 0 & 0 & 0 \\ 24 & 48 & 48 & 24 & 0 & 0 \\ 24 & 48 & 48 & 48 & 24 & 0 \\ 12 & 24 & 24 & 24 & 24 & 8 \end{pmatrix}$$

Полученная матрица является универсальной количественной матрицей пятой трехмерной базовой кристаллической структуры. Следовательно, количественная матрица порядка $l+1$ трехмерного трехмерной базовой кристаллической структуры l имеет вид:

$$K_l = \begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 24 & 24 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 24 & 48 & 24 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 24 & 48 & 48 & 24 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 24 & 48 & 48 & 48 & \dots & 24 & 0 \\ 12 & 24 & 24 & 24 & \dots & 24 & 8 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Следовательно, элементы УКМ - это размеры орбит точек относительно действия группы симметрий куба. Размер орбиты - это делитель порядка группы (группа симметрий куба содержит 48 элементов). Поэтому все элементы матрицы - это делители 48 или нули.

Рассмотрим свойства универсальных количественных матриц:

1. Универсальные количественные матрицы имеют порядок $l+1$, где l – порядковый номер трехмерной базовой кристаллической структуры.
2. Количественная матрица всегда нижняя треугольная.
3. Первый этап формирования количественной матрицы (без нижней строки) представляет собой частный случай бинома Ньютона, где $a_{ij} \leq 2$.
4. Значения элементов количественной матрицы всегда $a_{ij} \leq 48$.
5. Любая количественная матрица имеет ряд постоянных элементов: $a_{11} = 6$ (характеризующий узлы в центре 6 граней решетки); $a_{(l+1)1} = 12$ (характеризующий узлы в середине каждой грани, рассматриваемой базовой

кристаллической структуры); $a_{(l+1)(l+1)} = 8$ (характеризующий 8 вершин базовой кристаллической структуры).

Универсальная количественная матрица позволяет описать любые кубические трехмерные базовые кристаллические структуры в виде двухмерных матриц, тем самым упрощая представление трехмерной структуры. Учет расположения узлов, их суммирование и размещение в строке и столбце универсальной количественной матрицы является сворачиванием трехмерного пространства в двухмерное. Значения элементов строки и столбца универсальной количественной матрицы однозначно указывают на геометрическое расположение симметрично повторяющихся узлов в трехмерной базовой кристаллической структуре. Эта методика описания пространственных узлов, входящих в состав произвольной трехмерной кристаллической структуры, обуславливает сокращение рассматриваемых элементов в 48 раз по отношению к начальному количеству узлов.

Учет текущей нумерации конкретного пространственного узла, рассматриваемого в качестве элемента соответствующей матрицы вида (2.44), дает возможность рассчитать текущее расстояние между ним и началом отсчета с помощью очевидной формулы:

$$R_{i,j,l} = \sqrt{(i-1)^2 + (j-1)^2 + l^2} \quad (2.45)$$

где i, j – номера строки и столбца элемента матрицы;

$R_{i,j,l}$ – безразмерная величина, определяющая условное расстояние между начальным и рассматриваемым узлом.

Универсальная количественная матрица позволяет описывать пространственные координаты узлов базовой кристаллической структуры с учетом симметрии куба. Элементами матрицы являются целые положительные числа, отражающие количество узлов, находящихся на одинаковом расстоянии от центра базовой кристаллической структуры. Элемент в матрице характеризует расположение узла в базовой кристаллической структуре. Так как в узлах могут отсутствовать частицы или находится неполное их количество (это связано либо со спецификой пространственной группы, либо с деформацией решетки), следовательно, этого недостаточно для однозначного представления кристаллической структуры.

Введем новый вид матрицы – **структурная матрица местоположения частиц (или матрицы местоположения частиц)**. Структурные матрицы местоположения частиц (СММЧ) однозначно описывают геометрическую структуру кристалла, которые содержат информацию о расположении частиц в узлах универсальной количественной матрицы (базовой кристаллической структуры). Обозначается как:

$$M = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1j} \\ b_{21} & b_{22} & \dots & b_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{i1} & b_{i2} & \dots & b_{ij} \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

Значение элемента СММЧ лежит в пределах от 0 (в узле нет частицы), до 1 (находится частица), заданная универсальной количественной матрицей:

$$b_{ij} \in [0,1]. \quad (2.47)$$

Рассмотрим образование матриц местоположения частиц для кристалла FeO (типа NaCl) и K₂O (типа CaF₂).

На рис. 2.4 представлен первая трехмерная базовая кристаллическая структура FeO. За исходный ион взят катион железа, который расположен в вершинах трехмерной базовой кристаллической структуры. В середине ребра находится анион кислорода. С учетом симметрии куба получим структурную матрицу первого базовой кристаллической структуры:

$$M_{pat} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

Индекс «pat» («pattern» – шаблон) означает, что матрица является шаблоном и при помощи ее трансляции можно описать любую базовую кристаллическую структуру оксида железа.

На рис. 2.9 представлена первая трехмерная базовая кристаллическая структура K₂O. Оксид калия имеющий классическую кубическую гранецентрированную ячейку, выбран для апробации методики расчета.

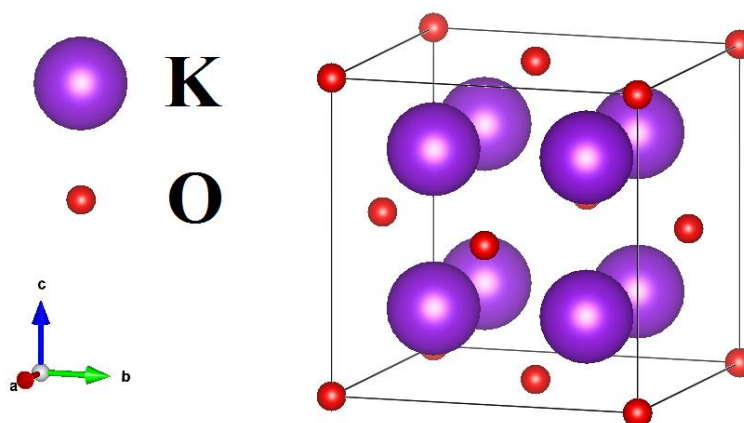


Рис 2.9. Первая трехмерная базовая кристаллическая структура (в частном случае элементарная ячейка) K₂O [130]

За исходные ионы взяты анионы кислорода, которые расположены в вершинах трехмерной базовой кристаллической структуры. С учетом симметрии куба получим структурную матрицу первого двухмерного координационного слоя:

$$M_{pat1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

При помощи трансляции можно описать нечетные двумерные координационные слои структуры (из рис. 2.9 следует, что $M_{pat5} = M_{pat1}$). Запишем СММЧ второго двухмерного координационного слоя, состоящего из катионов калия:

$$M_{pat2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

При помощи трансляции можно описать любые четные двумерные координационные слои структуры (из рис. 2.9 следует, что $M_{pat4} = M_{pat2}$). Запишем матрицу структурную матрицу третьего двухмерного координационного слоя.

$$M_{pat3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.51)$$

При помощи трансляции можно описать любые кратные трем двумерные координационные слои структуры.

При описания кристаллических структур необходим учет зарядов частиц, расположенных в узлах, поэтому введем новый вид матрицы – **матрицу электрических зарядов** элементами, которыми являются значения зарядов частиц кристаллической структуры:

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1j} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{i1} & c_{i2} & \dots & c_{ij} \end{pmatrix}. \quad (2.52)$$

Значения элементов могут быть отрицательными или положительными целыми числами. Если значение равно нулю – узел не содержит частиц. Рассмотрим образование матрицы электрических зарядов для кристаллической структуры оксида железа (FeO) и оксида калия (K₂O).

Для оксида железа (рис. 2.4) с учетом симметрии куба получим две матрицы электрических зарядов:

$$C_1 = \begin{pmatrix} 2 & -2 \\ -2 & 2 \end{pmatrix}; C_2 = \begin{pmatrix} -2 & 2 \\ 2 & -2 \end{pmatrix}. \quad (2.53)$$

Для оксида калия (рис. 2.9) с учетом симметрии куба получим следующие матрицы электрических зарядов. Для нечетных двумерных координационных слоев структуры ($C_5 = C_1$):

$$C_1 = \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 0 & -2 \\ 0 & -2 & 0 \\ -2 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

Для четных двумерных координационных слоев структуры ($C_4 = C_2$):

$$C_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

Для кратных трем двумерных координационных слоев структуры:

$$C_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -2 & 0 \\ -2 & 0 & -2 \\ 0 & -2 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

Для описания расположения зарядов в кристалле оксида калия достаточно использовать три матрицы; нужный размер матриц для определенного двумерного координационного слоя получают с помощью трансляции.

Используя универсальную количественную матрицу, матрицу местоположения частиц и матрицу электрических зарядов возможно описать любую кубическую кристаллическую структуру, начиная с первой до n -й трехмерной базовой кристаллической структуры. Введем **матрицу компактного описания кристаллической структуры** - математическую модель, содержащая информацию о геометрическом расположении частиц и их зарядах, в виде элементов матрицы.

Матрица компактного описания кристаллической структуры:

$$D_{i,j} = (K \circ M)_{i,j} \quad (2.57)$$

Матрица компактного описания кристаллической структуры и распределения зарядов частиц:

$$S_{i,j} = (D \circ C)_{i,j} \quad (2.58)$$

Автор диссертации визуализировал матрицы компактного описания оксида калия и железа для первой трехмерной базовой кристаллической структуры (рис. 2.10).

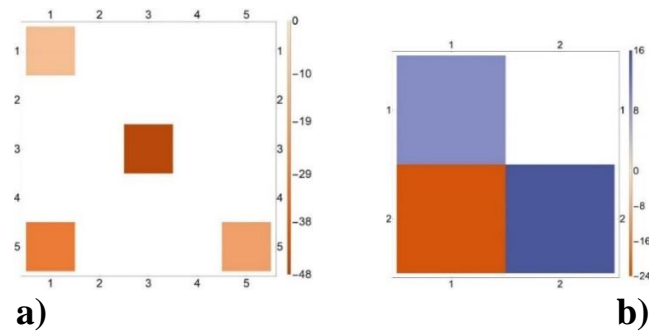


Рис. 2.10. Визуализация первой трехмерной базовой кристаллической структуры **a)** для оксида калия **b)** для оксида железа

На базе описанной матричной модели кристаллической структуры с использованием метода Харрисона предлагается универсальный алгоритм для расчета постоянной Маделунга кристаллических структур кубической сингонии. Алгоритм заключается в следующем:

1. Задаются структурные матрицы местоположения частиц и матрицы электрических зарядов узлов ячейки, однозначно характеризующие рассматриваемую кристаллическую ионную структуру.

2. Вводится значение L ($L \in \mathbb{N}$) номера внешней трехмерной базовой кристаллической структуры, т.е. крайней учтенной при расчетах базовой кристаллической структуры.

3. Формируются матрицы, описывающие все трехмерные базовые кристаллические структуры от 1 до L , при помощи трансляции.

4. Поэлементно умножение матриц K , M , C рассматриваемой трехмерной базовой кристаллической структуры, формируют матрицы компактного описания кристаллической структуры S .

5. Определяются граничные условия метода Харрисона (радиус R граничной тонкой оболочки) с помощью формулы $R = L \cdot k$,

где k – коэффициент перевода линейных величин (таблица 2.1).

Для этого производится перевод условной линейной величины межъядерного расстояния кристаллической структуры к значению длины ребра a элементарной ячейки. Для расчета k рассмотрим расположение связей в элементарной образующей ячейке (минимальное расстояние между катионом и анионом):

Таблица 2.1 Коэффициенты перевода линейных величин

По ребру ($k=a$)	По диагонали грани ($k = \frac{a}{\sqrt{2}}$)	По диагонали куба ($k = \frac{a}{\sqrt{3}}$)

Для кристаллической решетки FeO: $R = L \cdot k = L$.

$$R = L \cdot k = \frac{L}{\sqrt{3}}.$$

Для кристаллической решетки K₂O:

6. Вычисляются суммы для каждой из базовых кристаллических структур, начиная с первого. Применяется граничное условие Харрисона, проверяющее соотношение:

$$R \geq k \sqrt{(i-1)^2 + (j-1)^2 + l^2}. \quad (2.59)$$

При выполнении граничного условия Харрисона матричные элементы используют в расчете предварительного значения постоянной Маделунга:

$$A = \sum_{l=1}^L \sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^l \frac{S_{i,j}}{k \sqrt{(i-1)^2 + (j-1)^2 + l^2}}. \quad (2.60)$$

7. Суммируются полученные предварительные значения постоянной Маделунга; величины зарядов, находящихся внутри сферы радиуса R, включая заряд центрального иона и вычисляется величина компенсирующего заряда Q:

$$Q = \sum_{l=1}^L \sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^l S_{i,j} \quad (2.61)$$

8. Из формул (2.59 – 2.61) рассчитывается конечное значение постоянной Маделунга по формуле

$$A_M = A - \frac{Q}{R}. \quad (2.62)$$

К основным достоинствам дополненного метода Харрисона-Сычева относится:

- высокая скорость сходимости рядов;
- простое математическое исполнение;
- высокая точность;
- простой перенос метода в программу для ЭВМ.

2.2.1 Развитие метода Харрисона для кристаллов оксидов со средней и низшей категориями симметрии

Расчет постоянной Маделунга необходим для оценки ионной энергии связей в оксидах и материалах, преимущественно состоящих из оксидов (таких как природные алюмосиликаты и глины). Особый интерес представляет описание фазовых превращений в оксидах с помощью анализа изменения энергий связи элементарных решеток на каждом этапе полиморфных превращений - энергетический подход описания фазовых превращений в оксидах. Автором настоящего исследования метод Харрисона-Сычева был использован для оценки возможности применения его к кристаллам с сингониями средней категории симметрии.

Рассмотрим кубические сингонии (как первый этап превращения) оксидов, содержащихся в монтмориллонитовой глине Оренбургской области, химический состав которой представлен в таблице 2.2:

Таблица 2.2. Химический состав монтмориллонит содержащей глин [131],

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.	∑, %
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 связи в кубических элементарных ячейках используем формулу Борна-Ланде [132]:

$$U = -\frac{A_M \cdot N_a \cdot k \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2}{r_{cs}} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (2.63)$$

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_{cs} , нм – длина энергия связи,

n – показатель Борна.

Формула (2.63) используется для расчета энергии связи в ионных кристаллах двухкомпонентных систем. В рассматриваемых оксидах (таблица 2.2) присутствуют ионная, ковалентная и незначительная доля металлической связи. Доля каждой связи была описана в работе [25], поэтому, зная ее величину, можно качественно-количественно оценить величину всей энергии связи (таблица 2.3).

Таблица 2.3. Доля химических связей в оксидах [25]

Вид связи, %	Si-O	Fe-O	Ti-O	Al-O	Ca-O	Mg-O	Na-O	K-O
Ковалентная	51,70	46,33	40,15	46,75	34,68	38,63	32,61	31,72
Металлическая	22,4	23,12	24,08	23,05	25,16	24,35	25,67	25,91
Ионная	25,9	30,54	35,76	30,20	40,16	37,02	41,72	42,37

Основной сложностью в расчетах энергий связи является определение постоянной Маделунга. Разработка методов ее расчета актуальна для кристаллических структур с сингониями средней и низшей категории симметрии, например, с тетрагональными и ромбическими решетками [108]. Следует отметить, что использование специализированных программных пакетов (например, Lammps) позволяют рассчитать энергии сложных молекулярных и кристаллических структур, однако, для оксидов железа и алюмосиликатов, основных компонентов природных глин, в которых

происходит одновременно ряд фазовых, полиморфных и изоморфных превращений в СВЧ-поле – подобных расчетов не существует. Задача автора диссертации заключается в развитии научно-методологической базы для описания многофакторных структурных превращений в кристаллах оксидов. Кроме современных программных пакетов необходимо также развивать простые качественные (полуколичественные) методы расчета, которые позволяют обосновывать или прогнозировать структурные изменения в реальных конкретных природных глинистых системах.

Для расчета постоянной Маделунга автор диссертации использует дополненный метод Харрисона-Сычева (описанный в разделе 2.2.1). При расчете использовалось 10 000 базовых кристаллических структур. Матрицы, необходимые для описания структур рассматриваемых оксидов приведены в приложении 1. Значения показателя Борна в справочной литературе приводятся для химических соединений с ионной связью, поэтому значения показателя Борна для оксидов кремния, алюминия и железа отсутствуют [133]. Учитывая подобие электронного строения химических структур [134], автор диссертации условно принимает, что химические элементы в третьей и четвертой группе четвертого ряда будут формировать ионы в оксиде с показателем Борна $n=8$, а для химических элементов восьмой группы четвертого ряда $n=9,5$. Распределение показателей Борна приведены в таблице 2.4 и на рис. 2.11. Предложенное утверждение необходимо доказать, используя экспериментальные значения энергий связи.

Li Литий 3 6,939	Be Бериллий 4 9,0122	B Бор 5 10,811	C Углерод 6 12,01115	N Азот 7 14,0067	O Кислород 8 15,9994	F Фтор 9 18,9984	Ne Неон 10 20,179
Na Натрий 11 22,9898	Mg Магний 12 24,305	Al Алюминий 13 26,9815	Si Кремний 14 28,086	P Фосфор 15 30,9738	S Сера 16 32,064	Cl Хлор 17 35,453	Ar Аргон 18 39,948
K Калий 19 39,102	Ca Кальций 20 40,08	Sc Скандий 21 44,956	Ti Титан 22 47,90	V Ванадий 23 50,942	Cr Хром 24 51,996	Mn Марганец 25 54,9380	Fe Железо 26 55,847
Cu Медь 29 63,546	Zn Цинк 30 65,37	Ga Галлий 31 69,72	Ge Германий 32 72,59	As Мышьяк 33 74,9216	Se Селен 34 78,96	Br Бром 35 79,904	Kr Криптон 36 83,80
Rb Рубидий 37 85,47	Sr Стронций 38 87,62	Y Иттрий 39 88,905	Zr Цирконий 40 91,22	Nb Ниобий 41 92,906	Mo Молибден 42 95,94	Tc Технеций 43 [99]	Ru Рутений 44 101,07
Ag Серебро 47 107,868	Cd Кадмий 48 112,40	In Индий 49 114,82	Sn Олово 50 118,69	Sb Сурьма 51 121,75	Te Теллур 52 127,60	I Иод 53 126,9044	Xe Ксенон 54 131,30
Cs Цезий 55 132,905	Ba Барий 56 137,34	La* Лантан 57 138,91	Hf Гафний 72 178,49	Ta Тантал 73 180,948	W Вольфрам 74 183,85	Re Рений 75 186,2	Os Осний 76 190,2

Рис. 2.11. Распределение показателя Борна в периодической таблице химических элементов (в таблице Менделеева) по цветам

Таблица 2.4. Распределение значений показателя Борна в периодической таблице химических элементов (в таблице Менделеева) по цветам

Ионы	Показать Борна, n	Цвет
$O^{2-}, F^{-}, Ne^{+}, Na^{+}, Mg^{2+}$	7 [133]	Красный
Al^{3+}, Si^{+4}	8	Серый
$S^{2-}, Cl^{-}, Ar^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}$	9 [133]	Зеленый
$Ti^{4+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	9,5	Фиолетовый
$Br^{-}, Kr^{+}, Rb^{+}, Ag^{+}, Ba^{2+}$	10 [133]	Синий

Получим таблицу 2.5 показателя Борна для химических элементов:

Таблица 2.5. Распределение значений показателя Борна для химических элементов рассматриваемых оксидов

Ионы	n
O ²⁻	7,0
Si ⁴⁺	8,0
Al ³⁺	8,0
Fe ²⁺	9,5
Fe ³⁺	9,5
Ti ⁴⁺	9,5
K ⁺	9,0
Ca ²⁺	9,0
Na ⁺	7,0
Mg ⁺²	7,0

Положительно заряженные ионы образуют 4 группы, в которые входят по два иона. В первом приближении, химический состав природных алюмосиликатов связан с получившейся электронной конфигурацией. Однако, при более детальном анализе других химических соединений, которые, например, приведены в работе [36], данное распределение нарушается.

Сведем основные данные для расчета энергии связи в таблицу 2.6. Расчет постоянных Маделунга производился методом Харрисона-Сычева и методом Эвальда с использованием программного пакета Lammpr.

Таблица 2.6. Основные характеристики кубических элементарных ячеек рассматриваемых оксидов

Оксид	n	a, нм	r _{св} , нм	Пространственная группа (структурный тип)	A _M (Метод Харрисона-Сычева)	A _M (Метод Эвальда)
SiO ₂ [135]	7,50	0,712	0,160	<i>Fd</i> $\bar{3}m$ (SiO ₂)	2,85094	2,85094
Al ₂ O ₃ [136]	7,50	0,795	0,199	<i>Fd</i> $\bar{3}m$ (BeF ₂)	4,62798	4,62798
FeO [119]	8,25	0,436	0,218	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ (NaCl)	1,74761	1,74761
γ-Fe ₂ O ₃ [137]	8,25	0,835	0,182	<i>Fd</i> $\bar{3}m$ (BeF ₂)	3,27247	3,27247
TiO ₂ [138]	8,25	0,475	0,206	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ (CaF ₂)	2,67480	2,67480
K ₂ O [130]	8,00	0,644	0,279	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ (CaF ₂)	2,67475	2,67475
CaO [139]	8,00	0,481	0,241	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ (NaCl)	1,74761	1,74761

Na ₂ O [140]	7,00	0,555	0,240	$Fm\bar{3}m$ (CaF ₂)	2,67475	2,67475
MgO [141]	7,00	0,421	0,211	$Fm\bar{3}m$ (NaCl)	1,74761	1,74761

Как видно из таблицы, значения постоянных Маделунга для соответствующих оксидов, посчитанные разными методами, оказались равными. Результаты расчета энергии связи по формуле (2.63) и экспериментальные результаты приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7. Энергии связей рассматриваемых оксидов

Оксид	Результат расчета U , кДж/моль	Результат эксперимента U_0 , кДж/моль	Расхождение расчетных данных с экспериментальными ε , %
SiO ₂	- 17 160	-	-
Al ₂ O ₃	- 16 815	- 15 916 [142]	6
FeO	- 3 917	- 3 865 [143,144]	1
Fe ₂ O ₃	- 13 136	- 14 774 [144]	11
TiO ₂	- 12 680	- 12 054 [144]	5
K ₂ O	- 2 333	- 2 232 [143]	5
CaO	- 3 533	- 3 401 [143]	4
Na ₂ O	- 2 650	- 2 478 [143]	7
MgO	- 3 954	- 3 791 [143]	4

Видно, что минимальное расхождение расчетных данных с экспериментальными наблюдается у оксидов FeO, MgO, TiO₂, CaO и K₂O (от 1 до 5%), а максимальное у Fe₂O₃. Вероятно, максимальное расхождение для Fe₂O₃ (11%) объясняется тем, что в этой решетке существует два типа связи - ионная и ковалентная, при этом доля ковалентной связи составляет около 56% [145]. Для других рассматриваемых оксидов доля ионной связи больше ковалентной, что объясняет минимальное расхождение расчетных данных с экспериментальными. Следовательно, результаты подбора значений показателя Борна для ионов Al³⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ в оксидах вполне удовлетворительны.

Небольшие расхождения расчетных данных с экспериментальными (около 5%) свидетельствуют о применимости метода Харрисона для кубических сингоний. Однако, в глинах присутствуют соединения с низкосимметричными кристаллическими структурами, поэтому данный метод требует усовершенствования.

Рассмотрим усовершенствованный автором диссертации метод Харрисона-Сычева, позволяющий использовать его для расчета сингоний средней и низшей категории 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:

$$\begin{cases} \tau = a \cdot n_1 \\ \tau = b \cdot n_2 \\ \tau = c \cdot n_3 \end{cases} \quad (2.64)$$

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

n_1, n_2, n_3 – количество кристаллических решеток, составляющих куб, при этом (рис. 2.12) $n_i \in N$.

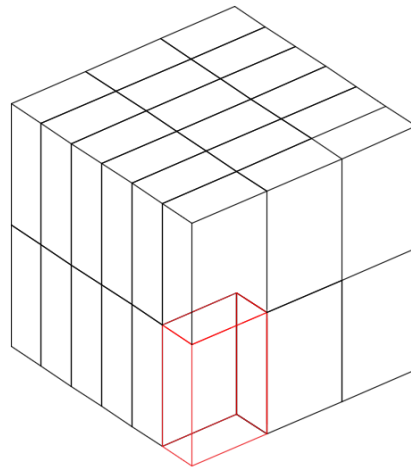


Рис. 2.12. Куб, сложенный из элементарных ячеек с ромбической сингонией. В качестве примера взяты параметры ячейки $a=10$ пм; $b=5$ пм; $c=15$ пм; при этом $n_1=3, n_2=6, n_3=2; \tau=30 \text{ \AA}$.

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

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

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

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

$$n_1 = \frac{\tau}{a}; n_2 = \frac{\tau}{b}; n_3 = \frac{\tau}{c}. \quad (2.65)$$

В расчетах предлагается использовать параметры элементарной ячейки порядка 10^{-12} метров и округлять полученные значения до целого. При этом для расчета стороны большого куба значение параметров элементарной ячейки следует умножить на 10^{12} . Подобный подход увеличивает точность расчетов и его удобство.

Дальнейшие рассуждения применимы только к тетрагональной сингонии. На следующем этапе нужно увеличить число строк и столбцов матрицы, относительно количество элементарных ячеек вдоль параметров кристаллической решетки для описания большого куба и формирования

структурных матриц, матриц электрического заряда и УКМ. Для этого найдем число строк и столбцов матрицы:

$$\begin{aligned} & (a_1 \cdot n_1 - (n_1 - 1) \times c_1 \cdot n_3 - (n_3 - 1)) \\ & (n_1 (a_1 - 1) \times n_3 (c_1 - 1)) = (a_2 \times c_2) \end{aligned} \quad (2.66)$$

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:

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

используется соотношение:

$$c_3 = a_3 = \max(a_2, c_2), \quad (2.67)$$

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

Далее формируем структурные матрицы, матрицы электрического заряда и УКМ размерностью a_2 и c_2 (или a_3 и c_3 при невыполнении условия формирования квадратных матриц). Применяем алгоритм метода Харрисона-Сычева и вычисляем постоянную Маделунга. Величина постоянной Маделунга рассчитывается для большого куба (рис. 2.12), поэтому найдем переход к постоянной Маделунга для элементарной ячейки с тетрагональной сингонией найдем:

$$A_{M(теп.)} = \frac{A_{M(куб.)}}{n_1^2 \cdot n_3}. \quad (2.68)$$

Такой подход позволит детально проанализировать кулоновскую энергию оксидов и описать процесс их полиморфного превращения в рамках энергетического подхода. Описанный метод предполагает некоторую величину систематической ошибки, когда не выполняется условие формирования квадратных матриц, но величина ошибки незначительна. В качестве примера вычислим постоянную Маделунга для элементарной ячейки оксида титана со структурой рутила (рис. 2.13). Параметры элементарной ячейки для кристалла $a = b = 459$ пм и $c = 296$ пм [146]. Кристаллическая структура оксида титана задается с помощью **семи** структурных матриц местоположения частиц и **семи** матриц электрических зарядов. Их поэлементное умножение дает следующий результат:

$$M_1 \circ C_1 = \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}; M_2 \circ C_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$\begin{aligned}
M_3 \circ C_3 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \end{pmatrix}; M_4 \circ C_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\
M_5 \circ C_5 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; M_6 \circ C_6 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\
M_1 \circ C_1 &= M_7 \circ C_7.
\end{aligned}$$

Следовательно, $a_1 = 7$ и $c_1 = 3$.

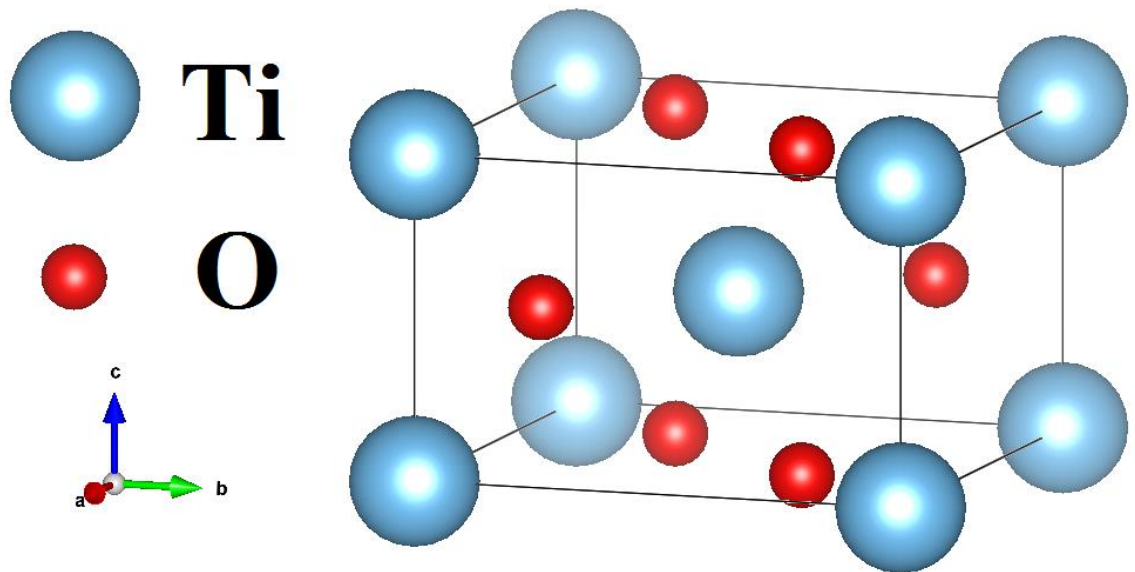


Рис. 2.13. Элементарная ячейка оксида титана со структурой рутила (тетрагональная сингония)

Тогда сторона большого куба равна:

$$НОК(a, c) = НОК(459, 296) = 135864. \quad (2.69)$$

Количество элементарных ячеек вдоль направлений a , b и c :

$$n_1 = \frac{\tau}{a} = 296; n_2 = n_1; n_3 = \frac{\tau}{c} = 459. \quad (2.70)$$

Размерность матрицы для большого куба составляет:

$$(a_2 \times c_2) = (919 \times 1777). \quad (2.71)$$

В рассматриваемом примере условие формирования квадратных матриц не выполняется, так как $n_3 = 3n_1$. Тогда размерность квадратной матрицы для описания большого куба равна:

$$c_3 = a_3 = \max(919, 1777) = 1777$$

Получаются квадратные матрицы размерностью (1777×1777) .

После формирования матриц и применения алгоритма метода Харрисона-Сычева можно вычислить постоянную Маделунга для большого куба. Она равна $1.84 \cdot 10^8$.

Для тетрагональной решетки рутила постоянная Маделунга равна:

$$A_{M(\text{темп.})} = \frac{1.84 \cdot 10^8}{296^2 \cdot 459} = 4.43696 \quad (2.72)$$

Для оксида титана со структурой рутила значение $A_M = 2.28388$. Это значение не совпадает с данными, приведенными в работе [147]. Для проверки обратимся к экспериментальным результатам. По формуле (2.63) из ионной энергии для элементарной ячейки оксида титана, найдем среднее значение постоянной Маделунга и сравним результаты расчета с экспериментальными результатами и значениями, полученными методом Эвальда, с использованием программного пакета Lammpr. Автором диссертации был проведен аналогичный расчет для хлорида кальция, со структурой рутил. Полученные результаты приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8. Сравнение экспериментальных результатов с результатами расчета для ячеек со структурой рутил

Химическое соединение	Эксперимент			Расчет		
	Энергия ионной связи, кДж/моль	Значение A_M	Среднее значение A_M	A_M (Харрисона-Сычева)	A_M (Эвальда)	Относительная ошибка, ϵ , %
TiO ₂	- 13 347 [148]	2,61602	2,53233	2,28388	2,50301	12
	- 12 493 [148]	2,44863				
CaCl ₂	- 2 271 [143]	2,52311	2,47367	2,28388	2,50301	8
	- 2 182 [143]	2,42423				

В таблице 2.8 указаны значения относительной ошибки в сравнении с экспериментальными результатами, взятыми из литературы [148, 143]. Для оксида титана со структурой рутила относительная ошибка составляет около 12 %. Это вполне приемлемо для прогнозирования направлений структурных превращений при внешних воздействиях и намного проще, чем использование метода Эвальда.

Высокая сходимость значений постоянной Маделунга, рассчитанных усовершенствованным методом Харрисона-Сычева для элементарной ячейки со структурой рутила, представлена на рис. 2.14. Полученный сходящийся ряд

принципиально отличается от ряда, полученного методом прямого суммирования, расходямость которого представлена на рис. 2.3.

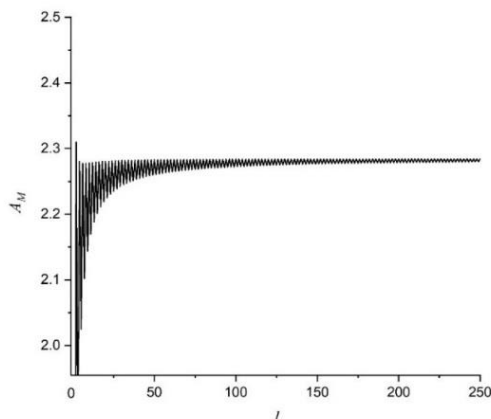


Рис. 2.14. Визуализация сходимости постоянной Маделунга, рассчитанной усовершенствованным методом Харрисона-Сычева для элементарной ячейки со структурой рутила

Таким образом, результаты расчета согласуются с экспериментальными результатами при низком значении относительной ошибки. Метод Харрисона-Сычева не уступает методу Эвальда по точности расчета и скорости сходимости решетчатых сумм. Для расчета постоянных Маделунга методом Эвальда необходимо использовать специализированные программные пакеты, требующие знания основ программирования. Поэтому становится актуальным создание простых специализированных программ непосредственно для расчета постоянных Маделунга.

На основании этого можно сделать вывод о том, что усовершенствованный метод Харрисона-Сычева пригоден для расчета постоянных Маделунга для кристаллов с тетрагональной сингонией. Данный метод реализован автором диссертации в программе для ЭВМ «Расчет постоянной Маделунга для кубических и тетрагональных сингоний» (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020611518) [149]. Основные сведения об этой программе находятся в приложении 2.

При рассмотрении кристаллов с ромбической сингонией также используется формула (2.66) для формирования размерности матрицы для описания большого куба. Основной сложностью является расчет количества БКС, чтобы формировалась кубическая структура. Для этого можно использовать условие:

$$L = \max(a_2, c_2). \quad (2.73)$$

Далее, при расчете постоянной Маделунга для большого куба, значение для элементарной ячейки ромбической сингонии найдем как:

$$A_{M(\text{ромб.})} = \frac{A_{M(\text{куб.})}}{n_1 \cdot n_2 \cdot n_3}. \quad (2.74)$$

Однако, данная тема требует большего изучения и формирования программного обеспечения. В работе [150] были предприняты попытки формирования метода для усовершенствования метода Харрисона-Сычева для расчета постоянной Маделунга для структур с гексагональной сингонией.

2.3 Описание полиморфных превращений в оксидах железа под действием микроволнового излучения

В разделе 2.2.2 обсуждалась принципиальная возможность применения энергетического подхода к описанию структурных превращений в оксидах и материалах, преимущественно состоящих из оксидов. В этом разделе рассмотрим пример применения энергетического подхода для описания фазовых превращений в оксидах железа в СВЧ-поле, используя результаты экспериментальных исследований, полученные автором диссертации в работе [151]. Оксид железа может существовать в нескольких полиморфных модификациях – гематит, магнетит и маггемит. Параметры и сингонии элементарных ячеек рассматриваемых оксидов железа приведены в таблице 2.9, а изображения их элементарных ячеек – на рис. 2.15.

Таблица 2.9. Параметры элементарных ячеек оксидов железа

Оксид	Параметры элементарных ячеек, нм	Сингония	Пространственная группа (структурный тип)	$Z^+, Z^- \cdot 10^{-19}$ Кл
Гематит (α - Fe_2O_3)	$a = 0,503$; $c = 1,375$ [152]	Тригональная	$R\bar{3}c$ (Al_2O_3)	$3^+, 2^-$
Магнетит (Fe_3O_4)	$a = 0,839$ [153]	Кубическая	$Fd\bar{3}m$ (BeF_2)	$3^+, 2^+, 2^-$
Маггемит (γ - Fe_2O_3)	$a = 0,835$ [137]	Кубическая	$Fd\bar{3}m$ (BeF_2)	$3^+, 2^-$

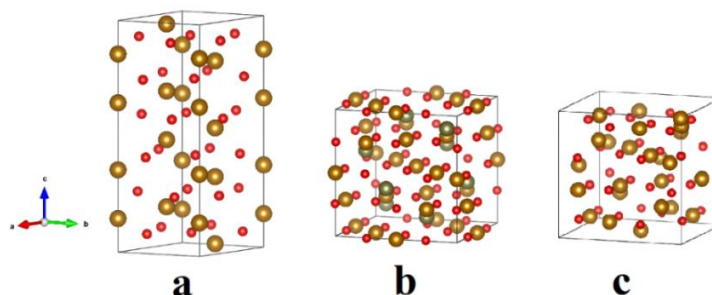


Рис. 2.15. Элементарные ячейки оксидов железа: гематит (а), магнетит (b), маггемит (c) [152, 153, 137]. Соотношение размеров между элементарными ячейками не учитывалось

Магнетит и маггемит – два основных оксида железа, которые находят наиболее широкое применение: от магнитных записывающих устройств до

биомедицинских технологий. Получение подобных функциональных материалов с уникальными физико-химическими свойствами является весьма актуальным направлением.

Рассмотрим методику эксперимента. 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 мощностью 800 Вт 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. Габариты микроволновой камеры: (186 × 306 × 280) мм. Все образцы размещали на вращающейся пластине для усреднения условий воздействия поля. Морфологические изменения проб контролировали методами оптической микроскопии и фрактальной параметрии.

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, используя методику, подробно изложенную в статье [154]. Интерпретировали дифрактограммы с помощью программы LookPDF и картотеки International Centre for Diffraction Data (ICDD). Объемные доли фаз оценивали по интенсивностям трех основных (реперных) линий на дифрактограммах. Изменение морфологии дисперсных частиц отслеживали по оптическим изображениям поверхностей образцов P0 и P1. Размеры и форма частиц после СВЧ-обработки практически не изменилась; более 90% частиц сохранили эффективные диаметры от 1 до 30 мкм, менее 10% - агломерировали, увеличившись до 90-120 мкм.

Мезо- и микроструктурные изменения зачастую являются внешними проявлениями прошедших полиморфных превращений. В их наличии можно убедиться, сравнив дифрактограммы исходных порошков оксида железа (рис. 2.15.а) и после облучения в СВЧ-поле (рис. 2.15.б). Обе дисперсные системы содержали значительное количество аморфной фазы, о чем свидетельствовал высокий уровень фона.

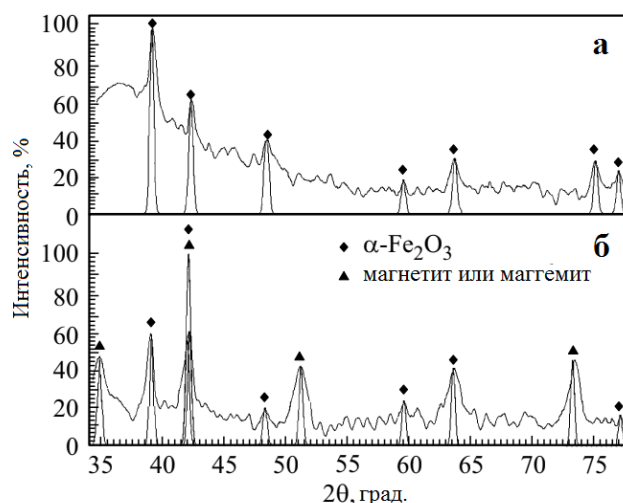


Рис. 2.15. Дифрактограммы оксида железа в исходном состоянии (а) и после воздействия СВЧ-поля (б)

Используя дифрактограммы оксидов железа, получим их штрих-дифрактограммы (рис. 2.16).

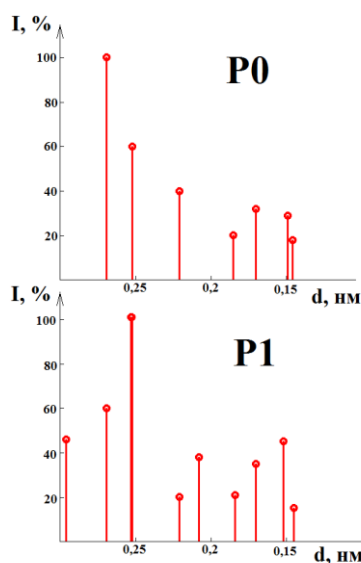


Рис. 2.16. Штрих-дифрактограммы оксида железа для P0 (вверху) и P1 (внизу).

Установлено, что в результате микроволнового облучения доля кристаллической фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ снижается на 40%, но при этом общее количество кристаллических составляющих увеличивается из-за образования новой модификации – маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Образуется двухфазная гематит-маггемит содержащая система, в которой объемная доля маггемита составляет около 50% кристаллической составляющей.

Для подтверждения возможности таких полиморфных превращений в оксидах железа необходимо провести расчет ионной энергии решетки маггемита с использованием структурных параметров, приведенных в таблице 2.9, и сравнить полученное значение энергии с энергиями ионной связи в элементарных ячейках гематита и магнетита. Расчет ионной энергии

проводится по формуле Борна-Ланде (2.63), которая применяется для бинарных систем. Значение показателя Борна для маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) составило 8,25 (таблица 2.5, рис. 2.11). Поскольку элементарная ячейка маггемита имеет кубическую сингонию, воспользуемся методом Харрисона-Сычева для расчета постоянной Маделунга. Для этого задается девять структурных матриц местоположения частиц и девять матриц электрических зарядов. Их поэлементное умножение приведено в приложении 1. Используя программу для ЭВМ «Расчет постоянной Маделунга для кубических и тетрагональных сингоний» [149] (приложение 2), получим значение постоянной Маделунга $A_m = 3,27247$. Расчет постоянной Маделунга методом Эвальда, дал аналогичный результат ($A_m = 3,27247$). Метод Харрисона-Сычева не применим к гексагональной сингонии и плохо применим к трёхкомпонентным кристаллическим структурам, однако, используя грубые приближения для расчета постоянных Маделунга, получим значения для гематита и магнетита: $A_m = 4,264$ и $A_m = 4,523$, соответственно.

Расчет показал, что значение ионной энергии элементарной ячейки маггемита составляет – 13 136 кДж/моль. Сравним полученное значение энергии с энергиями ионной связи в элементарных ячейках гематита и магнетита, взятые из литературных источников (таблица 2.10).

Таблица 2.10. Сравнение ионной энергии элементарных ячеек оксидов железа

Оксид	Значение энергии ионной связи, кДж/моль
Гематит	14 774 [155]
Магнетит	18 788 [156]
Маггемит	13 136

Как видно из таблицы 2.10, энергия ионной связи элементарной ячейки маггемита меньше, чем для гематита и магнетита, следовательно, такое превращение энергетически оправдано. Полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ являлось деформационным, происходящим без разрывов химических связей, при небольших изменениях параметров элементарной ячейки. Энергия активации таких процессов мала, поэтому стали возможны «быстрые» полиморфные превращения, которые сопровождалось увеличением длины межионных связей. Подтверждением данного способа получения маггемита стало получение патента на изобретение [157].

Расчет энергии кристаллической решетки маггемита с использованием структурных параметров показал, что удельная энергия кристаллической решетки маггемита меньше, чем для гематита и магнетита, следовательно, такое превращение энергетически оправдано. Перераспределение ионов в решетке маггемита при СВЧ-воздействии, связанное с упорядочением вакансий и ионов Fe^{3+} , приводит к появлению магнитных свойств, т.е. наблюдается фазовое превращение II рода между магнито-упорядоченными состояниями. Факт магнитного превращения типа порядок-порядок (антиферромагнетизм-ферромагнетизм) подтверждается результатами

анализа спектров магнитного резонанса, проведенного авторами [151]. Таким образом, энергетический подход к описанию структурных превращений в кристаллах оксидах при внешних воздействиях применим к изучению структурных превращений в оксидах железа при воздействии СВЧ-полей. Это подтверждается результатами расчета и эксперимента.

Глава 3. Модель аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита

3.1 Воздействие СВЧ-полей на кристаллическую структуру монтмориллонита

Особенно интересны результаты, представленные в работе [158], в которой экспериментально установлен факт того, что степень аморфизации монтмориллонита зависит от условий облучения СВЧ-полем. Была проведена серия экспериментов, сопровождаемая расчетами, выполненными для каждой дифрактограммы. Результаты количественного фазового анализа показали следующее. Обработка порошковых проб монтмориллонита в СВЧ-поле приводит к уменьшению числа дифракционных линий, снижению их интенсивности на рентгенограммах и уменьшению реперных межплоскостных расстояний в решетке монтмориллонита вследствие удаления молекул воды, содержащихся между трехслойными пакетами кристаллографических плоскостей. Автор диссертации предпринял попытку рассчитать и визуализировать процесс аморфизации (перестройки) кристаллической структуры (элементарной ячейки) монтмориллонита после трех эндотермических эффектов, наблюдаемых при температурах 400 °С. Для расчетов были взяты экспериментальные результаты, полученные при исследовании перестройки кристаллической структуры монтмориллонита в СВЧ-поле. Более подробное обсуждение можно найти в [158]. Следует отметить, что попытки визуализировать структурную эволюцию кристаллической решетки монтмориллонита в следствии удаления кристаллизованной воды под действием СВЧ-поля предпринимались в работе (рис. 3.1) [159], однако, эти данные носят предварительный характер.

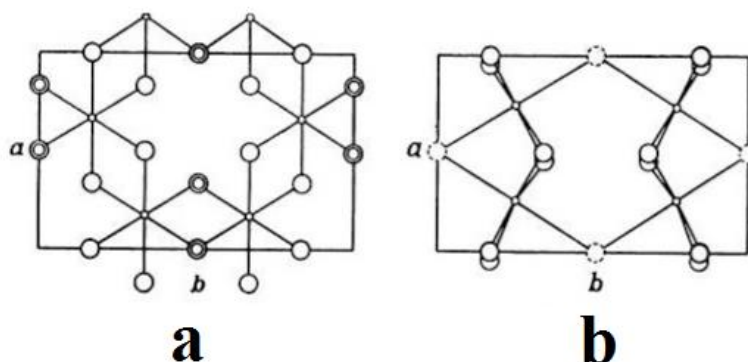


Рис.3.1. Предполагаемая кристаллическая структура монтмориллонита до (а) и после (b) потери гидроксильной воды [159]

В качестве объекта экспериментального исследования выбрана природная монтмориллонитовая глина, химический состав которой приведен в работе [131]. После механического обогащения (рассеивания на сите с ячейками размером 160 мкм) более 50% объема порошка составляют частицы

монтмориллонита. В таблице 3.1 приведен фазовый состав исходной (необлученной) обогащенной глины (проба P0).

Таблица 3.1 Фазовый состав исходной пробы P0

Фаза	Химическая формула	Кристаллическая структура	Содержание, об. %
Монтмориллонит	$(Al_2[OH]_2\{Si_4O_{11}\}) \cdot nH_2O$	моноклинная	50
α -тридимит	SiO_2	гексагональная	15
β -кварц	SiO_2	тригональная	5
Корунд	$\alpha-Al_2O_3$	тригональная	10
Алюмосиликат	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	триклинная	10
Оксиды железа	Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO	ромбическая, кубическая	10

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). Температура нагрева образцов зависит от условий воздействия микроволнового излучения и оказывает существенное влияние на структурные изменения, общие параметры которых приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Влияние условий микроволнового излучения на частицы монтмориллонитовой глины [158]

Параметр	P0	P1	P2	P3
Температура нагрева проб, T, °C	20	200	400	400
Потеря массы, $\Delta m/m$, %	0	1,5	1,8	12
Объемное содержание кристаллических фаз, ΣI , %	1	75	60	60
Объемное содержание монтмориллонита, $I_{\text{монт}}$, %	0,5	40	45	60

Съемку дифрактограмм проводили на аппарате ДРОН-3М в режиме отражения (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $CuK\alpha$ – излучения

со скоростью 1 град./мин в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° . Среднеквадратичное отклонение угловой координаты дифракционного пика не превышало $0,02^\circ$. В качестве стандартных образцов использовали спектрально-чистые фазы SiO_2 и Al_2O_3 . Эффективные диаметры частиц проб $D \leq 160$ мкм. Определение положения и значений относительных интенсивностей дифракционных максимумов для всех четырех проб монтмориллонитовой глины привело к результатам, представленным в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Структурные изменения в кристаллической структуре монтмориллонита под воздействием микроволнового излучения [158]

№ линии	hkl	P0		P1		P2		P3	
		d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %
1	001	1,22	100	1,08	80	0,95	70	1,41	70
2	100	0,51	20	0,51	10	-	0	-	0
3	110, 020	0,44	80	0,44	30	0,44	30	0,44	30
4	002	0,32	60	0,32	40	0,31	20	0,32	30
5	200, 130	0,26	80	0,26	50	0,25	30	0,25	10
6	210	0,25	40	-	0	-	0	-	0
7	003	0,21	30	0,21	10	-	0	0,21	20
8	300, 222	0,17	70	0,17	30	0,17	20	0,17	30
9	310, 142	0,17	70	0,17	50	-	0	0,16	20
10	060, 213	0,15	80	0,15	50	0,15	10	0,15	20

Штрих-дифрактограммы для всех проб представлены на рис. 3.2-3.4.

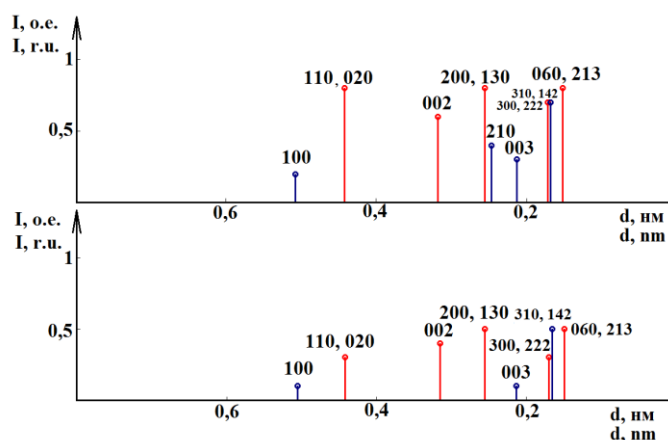


Рис. 3.2. Штрих-дифрактограммы для проб P0 (вверху) и P1 (внизу) с указанием индексов дифракционных максимумов. При воздействии СВЧ-полей на P1 - интенсивность дифракционных максимумов убывает, и исчезает отражение от плоскости (210)

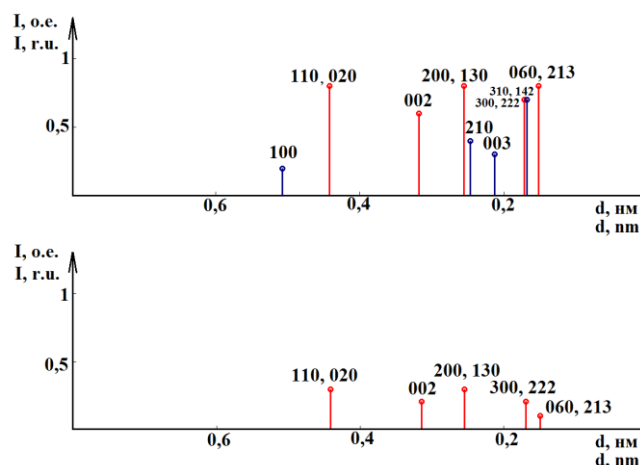


Рис. 3.3. Штрих-дифрактограммы для P0 (вверху) и P2 (внизу). При воздействии СВЧ-полей на P2 - интенсивность дифракционных максимумов значительно убывает, и исчезает отражение от плоскостей (100), (210), (003), и (310,142)

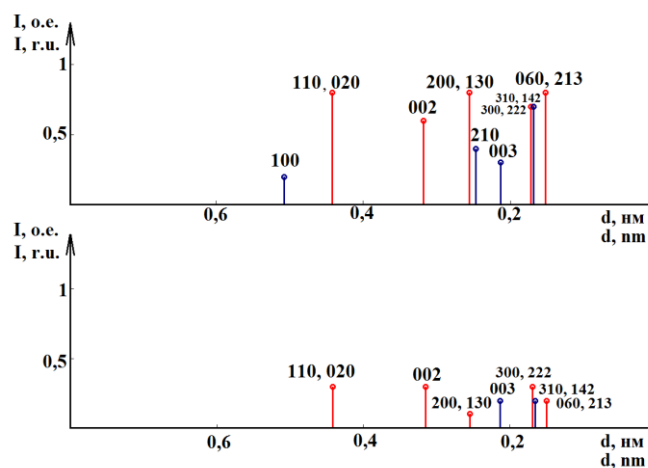


Рис. 3.4. Штрих-дифрактограммы для P0 (вверху) и P3 (внизу). При воздействии СВЧ-полей на P3 - интенсивность дифракционных максимумов убывает (сопоставима с P1), и исчезает отражение от плоскостей (100) и (210)

На рис. 3.2-3.4 для пробы P0 из 10 линий приведены 9 линий, необходимых для рассмотрения процесса аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита. Для пробы P1 приведено 8 из 10 линий, наблюдаемых в рассматриваемом диапазоне. Для пробы P2 приведено 5 (плоскости (100), (210), (003), и (310,142) исчезают). Для пробы P3 приведено 7 из 10 линий (плоскости (100) и (210) исчезают). 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.

Для интерпретации исчезновения дифракционных максимумов рассмотрим теоретическую и экспериментальную величину интегральной интенсивности рефлексов. Теоретическое описание дает связь между интегральной интенсивностью брэгговского рефлекса и амплитудой волны рентгеновского излучения, рассеянной кристаллом в этом рефлексе [160]:

$$I_k(hkl) = I_0 \cdot Q(hkl) \cdot V_{кр} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot |F(hkl)|^2 \cdot \lambda^3 \cdot n^2 \cdot P \cdot L \cdot V_{кр}, \quad (3.1)$$

где I_0 – интенсивность первичного пучка рентгеновских лучей;

$Q(hkl)$ – удельная мощность отражения кристалла в направлении рефлекса hkl ;

$V_{кр}$ – объем кристаллов;

$\left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 = const$ – выражение для классического радиуса электрона;

$|F(hkl)|$ – структурная амплитуда; обозначающая амплитуду электромагнитной волны, дающая интерференционный максимум, генерирующий брегговский рефлекс hkl ;

λ – длина волны рентгеновский лучей;

n – число элементарных ячеек;

P – множитель, учитывающий влияние поляризации излучения на интенсивность отражения;

L – множитель Лоренца, учитывающий, что рассматриваемая интенсивность является полной интегральной мощностью, суммирующей всю энергию, которую способны рассеять из первичного пучка все плоскости hkl .

Интенсивность первичного пучка I_0 и длина волны рентгеновский лучей λ постоянны. Как отмечалось ранее, в ходе эксперимента размер частиц проб не изменялся, т.е. $V_{кр} = const$. Множители P и L предварительно будем считать постоянными для всех проб, так как в эксперименте участвует тот же самый алюмосиликат. Следовательно, на уменьшение (и в некоторых случаях полном исчезновении) интегральной интенсивности дифракционных максимумов в рассматриваемых пробах указывает изменение числа элементарных ячеек n и структурной амплитуды $|F(hkl)|$. Этот результат можно интерпретировать как удаление ионов из кристаллических плоскостей элементарных ячеек вследствие увеличения их кинетической энергии из-за увеличения температуры в образце при воздействии СВЧ-поля (таблица 3.2). СВЧ-поле играет роль внутреннего источника тепла, генерируемого за счет взаимодействия электромагнитного излучения с атомами, ионами и молекулами частиц глинистых материалов, которые характеризуются малым коэффициентом поглощения излучения с частотой 2,45 ГГц. Глинистые минералы, содержащие значительное количество SiO_2 и Al_2O_3 (таблица 2.2), прозрачны для СВЧ-полей при комнатной температуре, но за счет, содержащийся в глинах, воды - их поглощение может быть увеличено [161].

Теоретическое описание интегральной интенсивности рефлексов пренебрегает эффектами поглощения рентгеновских лучей и тепловыми колебаниями атомов в кристалле. Экспериментальная величина интегральной интенсивности рефлекса имеет вид [160]:

$$I_m(hkl) = I_k(hkl) \cdot A(\mu) \cdot (1 + \alpha) \cdot y \cdot \exp(-2M) + B, \quad (3.2)$$

где $A(\mu)$ – фактор пропускания рентгеновских лучей;

μ – коэффициент поглощения рентгеновских лучей;
 $(I+\alpha)$ – коэффициент, учитывающий тепловое диффузное рассеяние;
 u – коэффициент, учитывающий взаимодействие падающих и отраженных волн рентгеновского излучения (в кинематических приближениях игнорируется);

$\exp(-2M)$ – множитель, учитывающий тепловые колебания атомов и молекул в кристалле;

M – динамический фактор Дебая-Уоллера, описывающая дисперсию распределения теплового разупорядочения положения атомов;

B – непрерывный рентгеновский фон.

Фактор пропускания рентгеновских лучей $A(\mu)$ и коэффициент, учитывающий тепловое диффузное рассеяние $(I+\alpha)$ можно считать постоянным для всех рассматриваемых проб. Непрерывный рентгеновский фон B , который обусловлен разными причинами и практически всегда присутствует в эксперименте в реальных измерениях, можно считать постоянным для всех экспериментальных результатах, рассматриваемых в рамках диссертационной работы. Величина, которая может измеряться для разных проб монтмориллонита после облучения СВЧ-полем и вносить изменение в конечную величину интегральной интенсивности – это динамический фактор Дебая-Уоллера M . Это также можно связать с удалением ионов из кристаллических плоскостей элементарных ячеек монтмориллонита, вследствие чего происходит тепловое разупорядочения положения атомов. В нашем случае при одинаковом времени воздействия проба P1 (облучение в воздушной среде) нагревалось до 200 °С, а проба P2 (облучение во влажной среде) так же, как и проба P3 – до 400 °С. Различия в температуре нагрева, а также данные по потере массы образцов (таблица 3.2), свидетельствуют об изменении механизмов структурных превращений в глинистых минералах в зависимости от условий взаимодействия электромагнитного излучения с материалом.

Поэтому интерпретация уменьшения интегральной интенсивности дифракционных максимумов с помощью исчезновения кристаллографических плоскостей из-за увеличения кинетической энергии ионов кристаллической решетки в рассматриваемых кристаллических плоскостях, вполне уместна. Из рис. 3.2–3.4. следует, что интенсивность максимумов на штрих-дифрактограммах проб P1, P2 уменьшается из-за увеличения температуры обработки порошков. Удаление кристаллизационной воды происходит ступенчато. При этом в пробе P2 продолжается процесс аморфизации кристаллов монтмориллонита. В воздушной среде происходят фазовые превращения, при котором перестраивается ~50% кристаллического монтмориллонита. Фазовые превращения, происходящие во влажной среде, приводят к разрыву химических связей и перестройке ~70% кристаллического монтмориллонита. В керамической массе после облучения в СВЧ-поле сохраняется ~40% кристаллического монтмориллонита. Для описания и визуализации этого процесса в рамках энергетического подхода нужно

рассчитать энергию для активации ионов из элементарной ячейки монтмориллонита.

3.2 Расчет энергий активации для выхода ионов из элементарной ячейки монтмориллонита

Для описания механизма аморфизации (изменения упорядочения кристаллической структуры) элементарной ячейки монтмориллонита необходимо рассчитать энергию связи ионов в кристаллической решетке по разным кристаллографическим направлениям. Эта величина равна энергии для активации выхода ионов из элементарной ячейки. Расчет производится для элементарной ячейки монтмориллонита в равновесном состоянии. Метод расчета состоит в определении энергии активации для выхода ионов, которые находились в кристаллографических плоскостях, которые исчезали в дифрактограммах (рис. 3.2-3.4) и сопоставлении этих энергий с результатами экспериментов, который проводился в [158]. Так как данный метод расчета опирается на ранее рассматриваемые экспериментальные и теоретические работы, его можно определить, как «полуколичественный». Полуколичественный метод расчета часто используют, когда не требуется высокая точность и полученный результат в большей степени опирается на экспериментальные данные. Подобное можно встретить в работах [162 - 164].

Используемая оценка является весьма грубой и предварительной, так как истинная энергия активации – это разница энергий между вершиной активационного барьера и энергией начального состояния. Разница полученных результатов с истинными может составлять несколько порядков.

Предварительные результаты, полученные автором диссертации, были представлены в работе [165]. Энергию, для активации выхода частиц из элементарной ячейки можно точно рассчитать с помощью линейного метода muffin-tin орбиталей в варианте орбиталей сильной связи [166]. В настоящей работе представлен расчёт энергии активации выхода для гидроксильных групп и других ионов элементарной ячейки, проведенный по результатам исследования аморфизации монтмориллонита.

Признаки аморфизации прослеживаются в P2 и P3 при исчезновении кристаллографической плоскости (100) (таблица 3.2, линия №2). На данном этапе эксперимента происходит удаление гидроксильной группы и катиона кислорода из кислородных октаэдров. Результат визуализации этого этапа аморфизации показан на рис. 3.5. Зеленым цветом помечены атомы, которые пересекают кристаллографическую плоскость и покидают кристалл в результате воздействия высокочастотных электромагнитных полей.

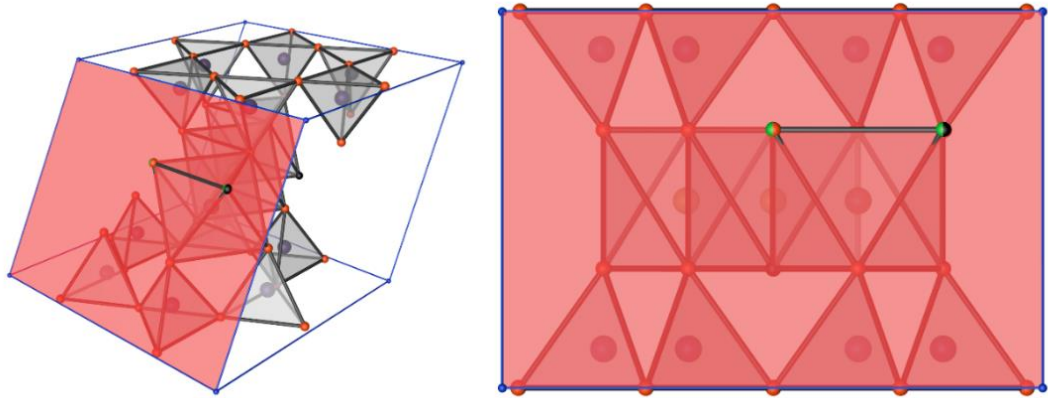


Рис. 3.5. Кристаллографическая плоскость (100) для элементарной ячейки монтмориллонита (две проекции). Моделирование проводилось в программе Cinema 4D

Энергия активации выхода гидроксильной группы и катиона кислорода из октаэдрических пакетов будет зависеть от иона, который находится в центре кислородного октаэдра:

$$\sum U_{Fe}(100) = \sum U_{Fe-O}(100) + \sum U_{Fe-OH}(100) \quad (3.3)$$

$$\text{или } \sum U_{Al}(100) = \sum U_{Al-O}(100) + \sum U_{Al-OH}(100), \quad (3.4)$$

где $\sum U_{Fe}(100)$ - энергия активации выхода гидроксильной группы и иона кислорода из элементарной ячейки монтмориллонита, когда в центре кислородного октаэдра *ион железа*;

$\sum U_{Al}(100)$ - энергия активации выхода гидроксильной группы и иона кислорода из элементарной ячейки монтмориллонита, когда в центре кислородного октаэдра *ион алюминия*.

Энергия активации выхода катиона кислорода, когда в центре кислородного октаэдра *ион железа*

$$\sum U_{Fe-O}(100) = \frac{U_{Fe-O(O)} + 2 \cdot E_{O-O(O)} + 2 \cdot E_{OH-O}}{5}, \quad (3.5)$$

где $E_{O-O(O)}$ - энергия связи между катионами кислорода в кислородном октаэдре;

E_{OH-O} - энергия связи между катионами кислорода и гидроксильной группой;

$U_{Fe-O(O)}$ - энергия связи между катионом кислорода и ионом железа в кислородном октаэдре.

Энергию связи между катионами кислорода в кислородном октаэдре получим с помощью аппроксимации значений, определенных в [167, 168], тогда $E_{O-O(O)} = 234,256$ кДж/моль. Энергию связи между ионом кислорода и гидроксильной группой получим с помощью аппроксимации значений, приведенных в [169], тогда $E_{OH-O} = 20,287$ кДж/моль. Энергию связи между ионом кислорода и железа в кислородном октаэдре найдем, используя значения электроотрицательности [170]:

$$U_{Fe-O(O)} = \frac{1}{2} Z_O \cdot e \cdot N_A \cdot (\chi_O - \chi_{Fe})^2 = 740,662 \text{ кДж/моль}, \quad (3.6)$$

где N_A – постоянная Авагадро,
 e – элементарный заряд,
 Z_O – число соседних частиц,
 $\chi_O = 3,335$ – электроотрицательность кислорода,
 $\chi_{Fe} = 1,735$ – электроотрицательность железа.

Используя полученные значения найдем по формуле (3.5) величину энергии связи иона железа и кислорода. Получим $\sum U_{Fe-O}(100) = 249,950$ кДж/моль.

Энергия активации выхода иона кислорода, когда в центре кислородного октаэдра *ион алюминия*:

$$\sum U_{Al-O}(100) = \frac{U_{Al-O(O)} + 2 \cdot E_{O-O(O)} + 2 \cdot E_{OH-O}}{5}, \quad (3.7)$$

где $U_{Al-O(O)}$ – энергия связи между ионом кислорода и алюминия в кислородном октаэдре.

Энергия связи между катионом кислорода и ионом алюминия в кислородном октаэдре найдем, используя значения электроотрицательности:

$$U_{Al-O(O)} = \frac{1}{2} Z_O \cdot e \cdot N_A \cdot (\chi_O - \chi_{Al})^2 = 831,227 \text{ кДж/моль} \quad (3.8)$$

где $\chi_{Al} = 1,640$ – электроотрицательность алюминия, тогда из формулы (3.7) получим $\sum U_{Al-O}(100) = 268,063$ кДж/моль.

Энергия активации выхода гидроксильной группы, когда в центре кислородного октаэдра *ион железа*:

$$\sum U_{Fe-OH}(100) = \frac{E_{Fe-OH} + 4 \cdot E_{OH-O}}{5} \quad (3.9)$$

где E_{Fe-OH} – энергия связи между гидроксильной группой и ионом железа.

Энергию связи между гидроксильной группой и ионом железа найдем с помощью аппроксимации значений, полученных в [167, 171, 172], тогда $E_{Fe-OH} = 186,942$ кДж/моль. Используя полученные значения, найдем величину энергии из (3.9) $\sum U_{Fe-OH}(100) = 53,618$ кДж/моль.

Энергия активации выхода гидроксильной группы, когда в центре кислородного октаэдра *ион алюминия*:

$$\sum U_{Al-OH}(100) = \frac{E_{Al-OH} + 4 \cdot E_{OH-O}}{5} \quad (3.10)$$

где E_{Al-OH} – энергия связи между гидроксильной группой и ионом алюминия.

Энергию связи между гидроксильной группой и ионом алюминия найдем с помощью аппроксимации значений, полученных в [102, 167, 171], тогда $E_{Al-OH} = 209,800$ кДж/моль. Используя полученные значения найдем величину энергии из формулы (3.10) $\sum U_{Al-OH}(100) = 58,190$ кДж/моль. Значение энергии активации выхода из элементарной ячейки гидроксильной группы и катиона

кислорода, когда в центре кислородного октаэдра *ион железа* из (3.3) $\sum U_{Fe}(100) = 303,568$ кДж/моль, *ион алюминия* из (3.4) $\sum U_{Al}(100) = 326,253$ кДж/моль.

Признаки аморфизации прослеживаются в P1, P2 и P3 при исчезновении кристаллографической плоскости (210) (таблица 3.3, линия №6). На данном этапе эксперимента происходит удаление ионов кислорода из кислородных тетраэдров. Результат визуализации этого этапа аморфизации (перестройки) показан на рис. 3.6.

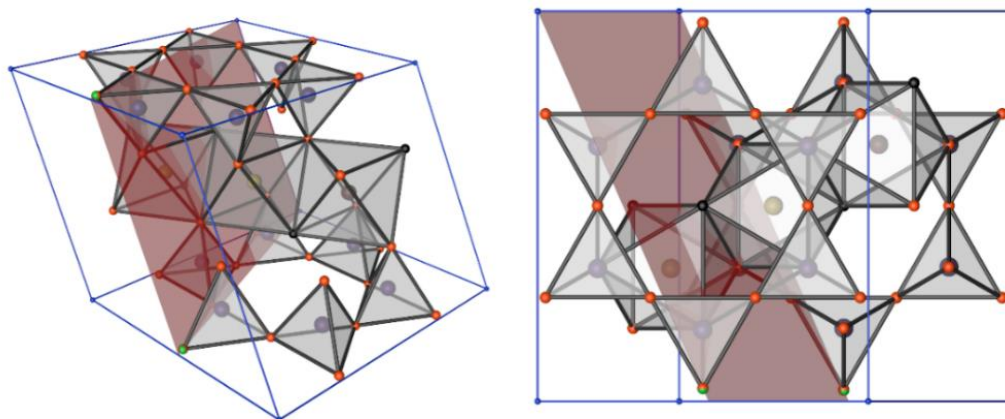


Рис. 3.6. Кристаллографическая плоскость 210 для элементарной ячейки монтмориллонита (две проекции). Моделирование проводилось в программе Cinema 4D

Энергия активации выхода ионов кислорода кислородного тетраэдра из тетраэдрического кольца будет зависеть от иона, который находится в центре кислородного тетраэдра:

$$\sum U_{Si}(210) = 2 \cdot U_{Si-O}(210), \text{ или} \quad (3.11)$$

$$\sum U_{Al}(210) = 2 \cdot U_{Al-O}(210), \text{ или} \quad (3.12)$$

$$\sum U_{Al,Si}(210) = U_{Al-O}(210) + U_{Si-O}(210). \quad (3.13)$$

где $\sum U_{Si}(210)$ - энергия активации выхода иона кислорода из элементарной ячейки монтмориллонита, когда в центре кислородного тетраэдра *ион кремния*;

$\sum U_{Al}(210)$ - энергия активации выхода иона кислорода из элементарной ячейки монтмориллонита, когда в центре кислородного тетраэдра *ион алюминия*;

$\sum U_{Al,Si}(210)$ - энергия активации выхода иона кислорода из элементарной ячейки монтмориллонита, когда в нижнем тетраэдрическом кольце в центре кислородного тетраэдра находится *ион алюминия*, а в верхнем тетраэдрическом кольце в центре кислородного тетраэдра находится *ион кремния*. Справедлива и обратное положение ионов в тетраэдрических кольцах.

Энергия активации выхода иона кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион кремния*:

$$U_{Si-O}(210) = \frac{U_{Si-O(T)} + 3 \cdot E_{O-O(T)}}{4} \quad (3.14)$$

где $U_{Si-O(T)}$ – энергия связи между ионом кислорода и кремния в кислородном тетраэдре;

$E_{O-O(T)}$ – энергия связи между ионами кислорода в кислородном тетраэдре.

Энергия связи между катионами кислорода в кислородном тетраэдре найдем аналогично значению $E_{O-O(O)}$, с помощью аппроксимации значений, определенных в [102, 167, 171], тогда $E_{O-O(T)} = 221,833$ кДж/моль. Энергия связи между ионами кислорода и кремния в кислородном тетраэдре найдем, используя значения электроотрицательности [170]:

$$U_{Si-O(T)} = \frac{1}{2} Z_T \cdot e \cdot N_A \cdot (\chi_O - \chi_{Si})^2 = 298,97 \text{ кДж/моль.} \quad (3.15)$$

где Z_T – число соседних частиц,

$\chi_{Si} = 2,090$ – электроотрицательность кремния.

Используя полученные значения, найдем величину энергии из (3.11) и (3.14), тогда $\sum U_{Si}(210) = 482,235$ кДж/моль.

Энергия активации выхода ионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион алюминия*:

$$U_{Al-O}(210) = \frac{U_{Al-O(T)} + 3 \cdot E_{O-O(T)}}{4} \quad (3.16)$$

где $U_{Al-O(T)}$ – энергия связи между ионом кислорода и алюминия в кислородном тетраэдре.

Энергия связи между ионом кислорода и ионом алюминия в кислородном тетраэдре найдем, используя значения электроотрицательности:

$$U_{Al-O(T)} = \frac{1}{2} Z_T \cdot e \cdot N_A \cdot (\chi_O - \chi_{Al})^2 = 554,151 \text{ кДж/моль.}$$

Используя полученные значения, найдем величину энергии из (3.12) и (3.16), тогда $\sum U_{Al}(210) = 609,826$ кДж/моль.

Энергия активации выхода иона кислорода из элементарной ячейки для случая, который описан формулой (3.13) равна $\sum U_{Al,Si}(210) = 546,030$ кДж/моль.

Признаки аморфизации (изменения упорядочения кристаллической структуры) прослеживаются в P2 при исчезновении кристаллографической плоскости (003) (таблица 3.3, линия №8). На данном этапе эксперимента происходит удаление ионов кислорода и гидроксильных групп из кислородных тетраэдров и октаэдров. Данный процесс ведет к значительному нарушению порядка в кислородных тетраэдрах и октаэдрах. Результат визуализации этого этапа аморфизации показан на рис. 3.7.

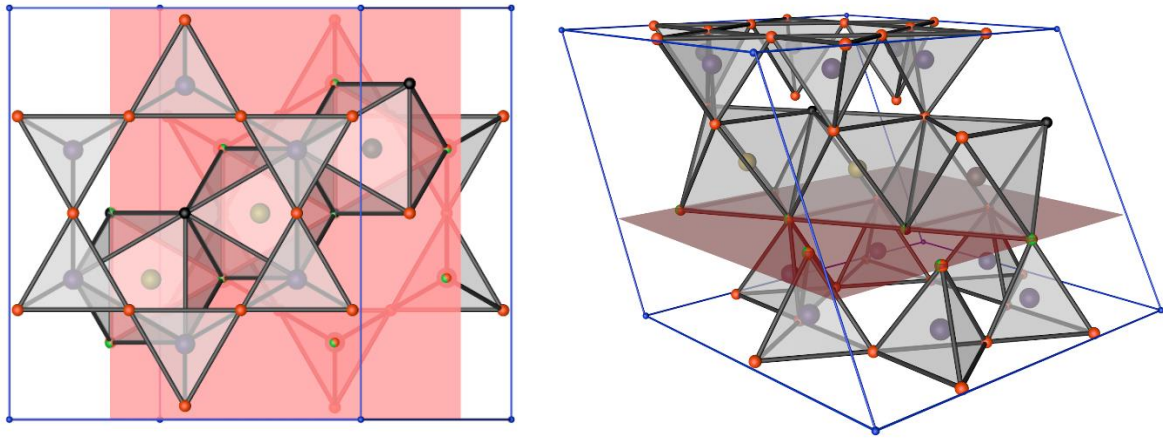


Рис. 3.7. Кристаллографическая плоскость (003) для элементарной ячейки монтмориллонита (две проекции). Моделирование проводилось в программе Cinema 4D

Энергия активации выхода катионов кислорода и гидроксильных групп зависит от ионов, которые находятся в центрах кислородных тетраэдров и октаэдров:

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Si}(003) &= \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Si-O_4}(003) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Al}(003) &= \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4}(003) \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Al,Si}(003) &= \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Al-O_4,Si-O_4}(003) \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Al,Al}(003) &= \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Al-O_4,Al-O_4}(003) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Формулы для расчета энергии активации выхода ион кислорода и гидроксильных групп, когда ионы внутри октаэдров и тетраэдров не совпадают между собой, рассчитаны методами комбинаторики и представлены в приложении 3.

Энергия активации выхода гидроксильной группы, расположенной в элементарные ячейки между двумя кислородными октаэдрами, когда в центре каждого кислородного октаэдра *ион железа*:

$$\sum U_{Fe-OH_1}(003) = \frac{7 \cdot E_{OH-O} + 2 \cdot E_{Fe-OH}}{9} = 57,322 \text{ кДж/моль.} \quad (3.21)$$

Энергия активации выхода гидроксильной группы, расположенной в элементарные ячейки между двумя кислородными октаэдрами, когда в центре каждого кислородного октаэдра *ион алюминия*:

$$\sum U_{Al-OH_1}(003) = \frac{7 \cdot E_{OH-O} + 2 \cdot E_{Al-OH}}{9} = 62,401 \text{ кДж/моль.} \quad (3.22)$$

Энергия активации выхода гидроксильной группы, расположенной в элементарные ячейки между двумя кислородными октаэдрами, когда в центре одного кислородного октаэдра *ион железа*, а в другом *ион алюминия*:

$$\sum U_{Fe-OH_1, Al-OH_1}(003) = \frac{7 \cdot E_{OH-O} + E_{Fe-OH} + E_{Al-OH}}{9} = 59,861 \text{ кДж/моль.} \quad (3.23)$$

Энергия активации выхода гидроксильной группы, которая расположена на вершине кислородного октаэдра, когда кислородного октаэдра *ион железа*:

$$\sum U_{Fe-OH_2}(003) = \frac{3 \cdot E_{OH-O} + E_{Fe-OH} + E_{OH-OH}}{5} \quad (3.24)$$

где E_{OH-OH} - энергия связи между двумя гидроксильными группами.

Примем, что $E_{OH-OH} \approx E_{OH-O}$ т.к. величиной водородной связи можно пренебречь в рамках данной оценки энергии связи. Тогда из (3.24) $\sum U_{Fe-OH_2}(003) = 53,618 \text{ кДж/моль.}$

Энергия активации выхода гидроксильной группы, которая расположена на вершине кислородного октаэдра, когда в центре кислородного октаэдра *ион алюминия*:

$$\sum U_{Al-OH_2}(003) = \frac{3 \cdot E_{OH-O} + E_{Al-OH} + E_{OH-OH}}{5} = 58,190 \text{ кДж/моль.} \quad (3.25)$$

При исчезновении кристаллографической плоскости (003) происходит выход семи катионов кислорода из элементарной ячейки монтмориллонита. Рассмотрим активацию катионов кислорода расположенных на свободных вершинах тетраэдров. Величина энергии активации выхода ионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион кремния*:

$$\sum U_{Si-O_1}(003) = \frac{U_{Si-O(T)} + 3 \cdot E_{O-O(T)}}{4} = 241,118 \text{ кДж/моль.} \quad (3.26)$$

Величина энергии активации выхода ионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион алюминия*:

$$\sum U_{Al-O_1}(003) = \frac{U_{Al-O(T)} + 3 \cdot E_{O-O(T)}}{4} = 304,913 \text{ кДж/моль.} \quad (3.27)$$

Рассмотрим активацию ионов кислорода на свободной вершине октаэдра. На данном этапе расчета не учитывается энергия связи гидроксильной группы, так как уже произошла ее активация выхода из элементарной ячейки. Величина энергии активации выхода ионов кислорода, когда в центре кислородного октаэдра *ион железа*:

$$\sum U_{Fe-O_2}(003) = \frac{U_{Fe-O(O)} + 3 \cdot E_{O-O(O)}}{4} = 222,427 \text{ кДж/моль.} \quad (3.28)$$

Величина энергии активации выхода иона кислорода, когда в центре кислородного октаэдра *ион алюминия*:

$$\sum U_{Al-O_2}(003) = \frac{U_{Al-O(O)} + 3 \cdot E_{O-O(O)}}{4} = 228,142 \text{ кДж/моль.} \quad (3.29)$$

Рассмотрим первую пару катионов кислорода на вершинах тетраэдров, между которыми существует энергия связи. Энергия активации выхода

катионов будет зависеть от ионов, которые находятся в центре кислородных тетраэдров и октаэдров. Для расчета данной энергии не учитывается энергия связи гидроксильной группы, так как в процессе эксперимента она уже покинет элементарную ячейку монтмориллонита.

Величина энергии активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра и октаэдра *ион алюминия*:

$$\sum U_{Al-O_3, Al-O_3} (003) = \frac{E^3_{O-O} + E_{OH-O} + U_{Al-O(O)} + U_{Al-O(T)}}{8} = 317,46 \text{ кДж/моль}, \quad (3.30)$$

$$\text{где } E^3_{O-O} = 2 \cdot E_{O-O(O)} + 3 \cdot E_{O-O(T)}.$$

Величина энергии активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион кремния*, а в центре кислородного октаэдра *ион алюминия*:

$$\sum U_{Al-O_3, Si-O_3} (003) = \frac{E^3_{O-O} + E_{OH-O} + U_{Al-O(O)} + U_{Si-O(T)}}{8} = 285,562 \text{ кДж / моль}. \quad (3.31)$$

Величина энергии активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион алюминия*, а в центре октаэдра *ион железа*:

$$\sum U_{Fe-O_3, Al-O_3} (003) = \frac{E^3_{O-O} + E_{OH-O} + U_{Fe-O(O)} + U_{Al-O(T)}}{8} = 306,139 \text{ кДж / моль}. \quad (3.32)$$

Величина энергии активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион кремния*, а в центре октаэдра *ион железа*:

$$\sum U_{Fe-O_3, Si-O_3} (003) = \frac{E^3_{O-O} + E_{OH-O} + U_{Fe-O(O)} + U_{Si-O(T)}}{8} = 274,241 \text{ кДж / моль}. \quad (3.33)$$

Рассмотрим вторую пару катионов кислорода на вершинах тетраэдров, между которыми существует энергия связи. Энергия активации выхода первого катиона кислорода рассчитывается аналогично первой паре катионов кислорода на вершинах тетраэдров, между которыми существует энергия связи. Энергия активации выхода второго катиона кислорода из второй пары зависит от ионов, которые находятся в центре кислородных тетраэдров и октаэдров, при этом учитывается две ионные связи внутри кислородных октаэдров.

Рассмотрим случаи, когда ионы внутри кислородных октаэдров совпадают. Величина энергии активации выхода катионов кислорода, когда в центре каждого кислородного октаэдра и тетраэдра *ион алюминия*:

$$\sum U_{Al-O_4, Al-O_4} (003) = \frac{E^4_{O-O} + E_{OH-O} + 2 \cdot U_{Al-O(O)} + U_{Al-O(T)}}{11} = 349,038 \text{ кДж / моль}. \quad (3.34)$$

$$\text{где } E^4_{O-O} = 4 \cdot E_{O-O(O)} + 3 \cdot E_{O-O(T)}$$

Величина энергии активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион кремния*, а в центре каждого кислородного октаэдра *ион алюминия*:

$$\sum U_{Al-O_4, Si-O_4} (003) = \frac{E^4_{O-O} + E_{OH-O} + 2 \cdot U_{Al-O(O)} + U_{Si-O(T)}}{11} = 325,840 \text{ кДж / моль.} \quad (3.35)$$

Величина энергии активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион алюминия*, а в центре каждого кислородного октаэдра *ион железа*:

$$\sum U_{Fe-O_4, Al-O_4} (003) = \frac{E^4_{O-O} + E_{OH-O} + 2 \cdot U_{Fe-O(O)} + U_{Al-O(T)}}{11} = 332,572 \text{ кДж / моль.} \quad (3.36)$$

Величина энергии активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион кремния*, а в центре каждого кислородного октаэдра *ион железа*:

$$\sum U_{Fe-O_4, Si-O_4} (003) = \frac{E^4_{O-O} + E_{OH-O} + 2 \cdot U_{Fe-O(O)} + U_{Si-O(T)}}{11} = 309,373 \text{ кДж / моль.} \quad (3.37)$$

Рассмотрим случаи, когда ионы внутри кислородного октаэдра не совпадают. Величина энергии активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион кремния*, а в центре одного из кислородных октаэдров *ион алюминия*, а в другом *ион железа*:

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Si-O_4} (003) &= \\ &= \frac{E^4_{O-O} + E_{OH-O} + U_{Fe-O(O)} + U_{Al-O(O)} + U_{Si-O(T)}}{11} = 317,606 \text{ кДж / моль.} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Величина энергии активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион алюминия*, а в центре одного из кислородных октаэдров *ион алюминия*, а в другом *ион железа*:

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Al-O_4} (003) &= \\ &= \frac{E^4_{O-O} + E_{OH-O} + U_{Fe-O(O)} + U_{Al-O(O)} + U_{Al-O(T)}}{11} = 340,805 \text{ кДж / моль.} \end{aligned} \quad (3.39)$$

Таким образом, максимальная величина энергии активации выхода катионов кислорода и гидроксильной группы из кристаллографической плоскости 003 составляет 2259,976 кДж/моль, а минимальная 1947,7 кДж/моль.

Признаки аморфизации прослеживаются в Р2 при исчезновении кристаллографической плоскости (310,142) линии №9. Из кристаллографической плоскости (142) на данном этапе эксперимента происходит удаление катионов кислорода из тетраэдрического кольца (рис. 3.8).

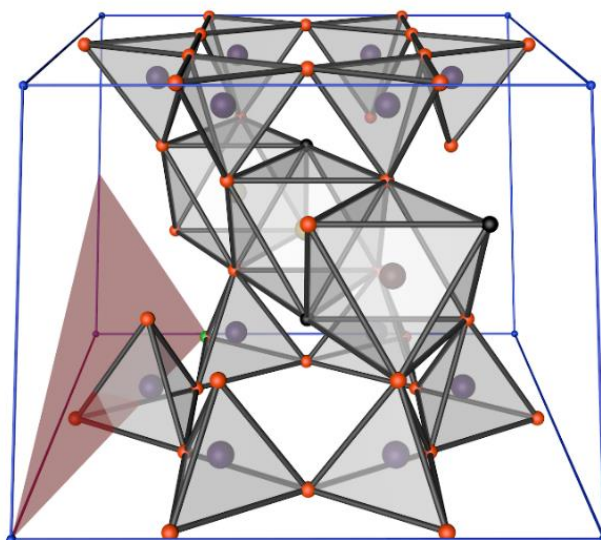


Рис. 3.8. Кристаллографическая плоскость (142) для элементарной ячейки монтмориллонита. Моделирование проводилось в программе Cinema 4D

Плоскости (310) на данном этапе эксперимента теряют катион кислорода и ионы (алюминия или кремния) из тетраэдрических колец, что приводит к сильной аморфизации (перестройке) кристалла. В результате визуализации получен рис. 3.9. Это частично согласуется с теоретическими результатами, но не удовлетворяет условию активации выхода ионов из октаэдрических кремнекислородных пакетов [173].

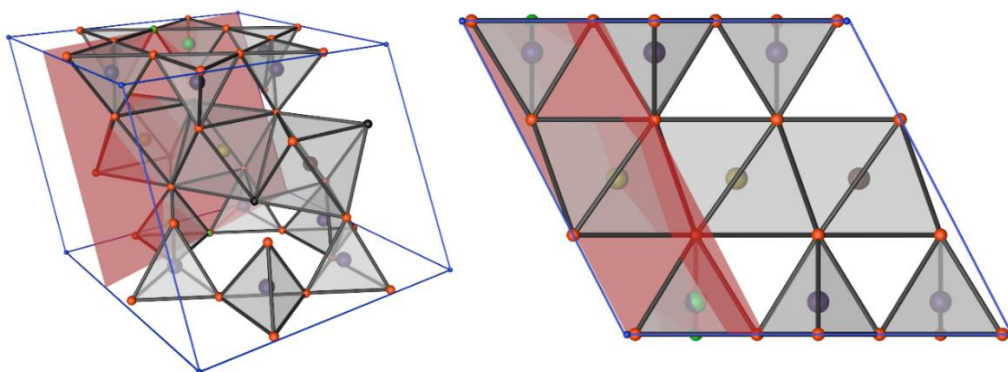


Рис. 3.9. Кристаллографическая плоскость (310) для элементарной ячейки монтмориллонита (две проекции). Моделирование проводилось в программе Cinema 4D

Общее значение энергии активации выхода ионов из элементарной ячейки монтмориллонита:

$$\sum U^{Si} (310,142) = \sum U^{Si} (310) + \sum U^{Si} (142) \quad (3.40)$$

$$\sum U^{Al} (310,142) = \sum U^{Al} (310) + \sum U^{Al} (142) \quad (3.41)$$

$$\sum U_1^{Si,Al} (310,142) = \sum U^{Si,Al} (310) + \sum U^{Si} (142) \quad (3.42)$$

$$\sum U_2^{Si,Al} (310,142) = \sum U^{Si,Al} (310) + \sum U^{Al} (142) \quad (3.43)$$

Рассмотрим кристаллографическую плоскость (142).

Энергия активации выхода катионов кислорода:

$$\sum U^{Si} (142) = \sum U_{Si} (142), \quad (3.44)$$

$$\text{или } \sum U^{Al} (142) = \sum U_{Al} (142). \quad (3.45)$$

Энергия активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион кремния*:

$$\sum U_{Si} (142) = \frac{1}{2} \sum U_{Si-O} (210) = \frac{U_{Si-O(T)} + 3 \cdot E_{O-O(T)}}{4} = 241,118 \text{ кДж/моль}. \quad (3.46)$$

Энергия активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион алюминия*:

$$\sum U_{Al} (142) = \frac{1}{2} \sum U_{Al-O} (210) = \frac{U_{Al-O(T)} + 3 \cdot E_{O-O(T)}}{4} = 304,913 \text{ кДж/моль}. \quad (3.47)$$

Рассмотрим кристаллографическую плоскость 310.

Энергия активации выхода катионов кислорода и иона внутри кислородного тетраэдра:

$$\sum U^{Si} (310) = \sum U_{Si-O} (310) + \sum U_{Si} (310), \quad (3.48)$$

$$\text{или } \sum U^{Al} (310) = \sum U_{Al-O} (310) + \sum U_{Al} (310), \quad (3.49)$$

$$\text{или } \sum U^{Si,Al} (310) = \sum U_{Si-O,Al-O} (310) + \sum U_{Si,Al} (310). \quad (3.50)$$

Формула (3.48) и (3.49) отражает минимальное и максимальное значение энергии активации выхода ионов, соответственно.

Энергия активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион кремния*:

$$\sum U_{Si-O} (310) = 2 \cdot \frac{2 \cdot U_{Si-O(T)} + 6 \cdot E_{O-O(T)}}{8} = 482,235 \text{ кДж/моль}. \quad (3.51)$$

Энергия активации выхода катионов кислорода, когда в центре кислородного тетраэдра *ион алюминия*:

$$\sum U_{Al-O} (310) = 2 \cdot \frac{2 \cdot U_{Al-O(T)} + 6 \cdot E_{O-O(T)}}{8} = 609,826 \text{ кДж/моль}. \quad (3.52)$$

Энергия активации выхода катионов кислорода, когда в центре одного кислородного тетраэдра *ион алюминия*, а другого – *ион кремния*:

$$\sum U_{Si-O,Al-O} (310) = 2 \cdot \frac{U_{Si-O(T)} + U_{Al-O(T)} + 6 \cdot E_{O-O(T)}}{8} = 546,030 \text{ кДж/моль}. \quad (3.53)$$

При расчете энергии активации выхода иона кремния (или алюминия) из кислородного тетраэдра необходимо учитывать не только энергию ионной, но и ковалентной связи. Для ее расчета используем соотношение металлической, ионной и ковалентной связи между химическими элементами и кислородом [25]. Тогда энергия ковалентной связи равна:

$$U_{Si(T)}^C = \frac{100 \cdot U_{Si-O(T)}}{22,93} = 1303,838 \text{ кДж/моль}, \quad (3.54)$$

$$U_{Al(T)}^C = \frac{100 \cdot U_{Al-O(T)}}{30,19} = 1835,546 \text{ кДж/моль}, \quad (3.55)$$

где $U_{Si(T)}^C$ - ковалентная энергия связи для иона кремния в кислородном тетраэдре.

$U_{Al(T)}^C$ - ковалентная энергия связи для иона алюминия в кислородном тетраэдре.

Энергия активации выхода иона внутри кислородного тетраэдра:

$$\sum U_{Si}(310) = 2 \cdot U_{Si(T)}^C = 2607,676 \text{ кДж/моль}. \quad (3.56)$$

$$\sum U_{Al}(310) = 2 \cdot U_{Al(T)}^C = 3671,092 \text{ кДж/моль}. \quad (3.57)$$

$$\sum U_{Si,Al}(310) = U_{Si(T)}^C + U_{Al(T)}^C = 3139,384 \text{ кДж/моль}. \quad (3.58)$$

Энергию активации выхода катионов кислорода и иона внутри кислородного тетраэдра:

$$\sum U^{Si}(310) = 3089,911 \text{ кДж/моль}, \quad (3.59)$$

$$\text{или } \sum U^{Al}(310) = 4280,918 \text{ кДж/моль}, \quad (3.60)$$

$$\text{или } \sum U^{Si,Al}(310) = 3685,414 \text{ кДж/моль}. \quad (3.61)$$

Общее значение энергии активации выхода ионов из элементарной ячейки для (310, 142):

$$\sum U^{Si}(310,142) = 3331,029 \text{ кДж/моль}, \quad (3.62)$$

$$\sum U^{Al}(310,142) = 4585,831 \text{ кДж/моль}, \quad (3.63)$$

$$\sum U_1^{Si,Al}(310,142) = 3926,532 \text{ кДж/моль}, \quad (3.64)$$

$$\sum U_2^{Si,Al}(310,142) = 3990,327 \text{ кДж/моль}. \quad (3.65)$$

Максимальное и минимальное значения энергии активации выхода ионов из кристаллографических плоскостей (310, 142), зависят от расположения ионов в кристаллической решетке монтмориллонита.

3.3 Визуализация этапов аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита

Кристаллографические плоскости 003, 210 и 310 не проходят через геометрические центры ионов в элементарной ячейки, однако, в результате динамики перестройки кристалла необходимо учитывать деформацию элементарной ячейки.

Так как из-за деформации элементарной ячейки кристаллографическая плоскость может незначительно смещаться, поэтому необходимо учитывать ионы, которые пересекают кристаллографическую плоскость не через свой геометрический центр. Для оценки деформации кристаллической решетки используют расчет удельной площади поверхности кристаллической решетки [36, 174, 175]:

$$S_m = 703,46 - 252,82[Al] - 609,64[K] - 68366[Fe^{2+}]^2 + 5850,14[Fe^{2+}] \quad (3.66)$$

где значения в скобках - число атомов на элементарную ячейку, а $[Al]$ относится к тетраэдрическому Al .

Уравнение (3.66) было основано на химическом анализе 25 монтмориллонитов, содержащих некоторые количества Fe (II) в их естественных состояниях окисления, [36, 174 - 176]. Приведем результаты расчётов удельной площади поверхности для рассматриваемых перестроек и аморфизации кристаллической решетки (таблица 3.4).

Таблица 3.4. Удельная площадь поверхности кристаллической решетки для первого и четвертого этапа аморфизации

Этапы аморфизации	Al	K	Fe	$S_m, \text{м}^2/\text{г}$
Первый этап	2÷12	0	1÷3	-600074 ÷ -62318
Четвертый этап	0÷10	0	1÷3	-61812 ÷ 599568

Отрицательное значение удельной площади может быть связано с низкими значениями содержания Fe в алюмосиликате. В настоящее время формулу (3.64) следует рассматривать только как эмпирическое соотношение для смектитов, но по изменению величины удельной площади можно судить о перестройке и аморфизации кристалла монтмориллонита.

Полученные значения энергий активации выхода ионов для рассматриваемых кристаллографических плоскостей приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. 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 (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 монтмориллонита проходит в четыре этапа. Визуализация этих этапов представлена на рис. 3.10. Моделирование проводилось в программе Cinema 4D.

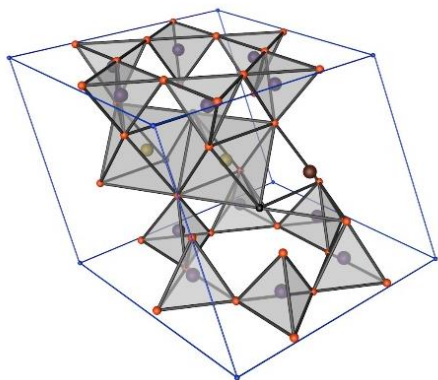


Рис. 3.10.a. Первый этап аморфизации ячейки монтмориллонита; выход ионов из плоскости (100)

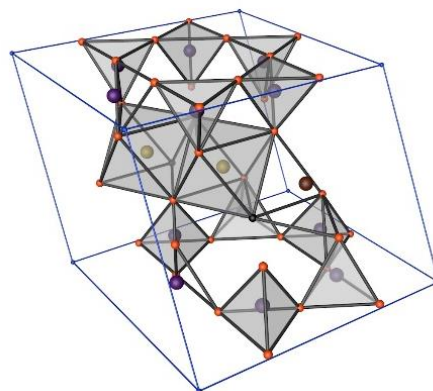


Рис. 3.10.b. Второй этап аморфизации ячейки монтмориллонита; выход ионов из плоскости (210)

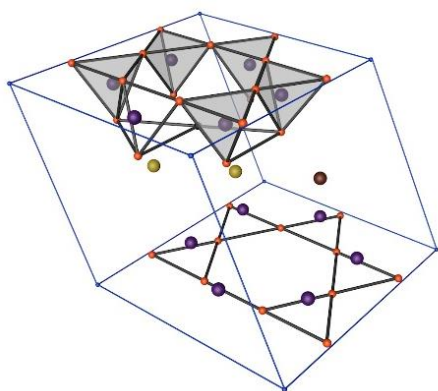


Рис. 3.10.c. Третий этап аморфизации ячейки монтмориллонита; выход ионов из плоскости (003)

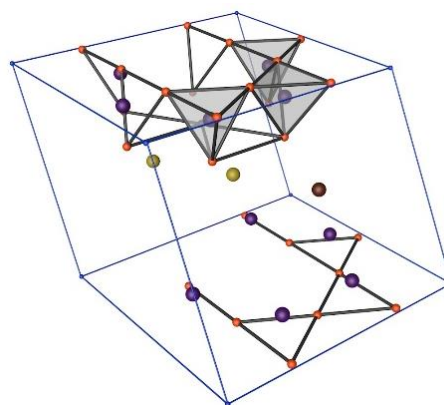


Рис. 3.10.d. Четвертый этап аморфизации ячейки монтмориллонита; выход ионов из плоскостей (310, 142)

На первом этапе происходит перестройка кислородного октаэдра по кристаллографической плоскости (100) путем выхода иона кислорода и иона гидроксильной группы (рис. 3.10.a). На втором этапе перестраивается кислородный тетраэдр по кристаллографической плоскости (210) при выходе ионов кислорода (рис. 3.10.b). Поскольку энергии активации выхода ионов на (100) и (210) близки по значению, первый и второй этапы аморфизации равновероятны. Для P1 произошла активация выхода ионов на плоскости (210), при этом интенсивность дифракционного максимума (100) упала до 10%. В пробе P3 произошел выход ионов из плоскостей (100) и (210), что доказывает соизмеримость значений энергии активации выхода ионов из данных кристаллографических плоскостей. На третьем этапе происходит интенсивная аморфизация кристаллической решетки по кристаллографическим плоскостям (003) за счет выхода ионов кислорода и ионов гидроксильной группы (рис. 3.10.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. 3.10.d). Четвертый этап наиболее энергозатратный, т.к. требует

разрыва ковалентных связей. Результаты полученного расчета позволяют сформировать технологический процесс создания функциональных материалов со структурой с заданной степенью кристалличности. Это позволит создать в новые функциональные материалы с повышенными адсорбционными свойствами. Также материалы с низкой степенью кристалличности могут стать матрицами для интеркаляции полимеров в их структуру. Новизна разработанной автором диссертации расчетной схемы состоит в ее простоте и удобном практическом применении для полуколичественной оценки аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита в СВЧ-поле.

Для исследования процессов перестройки и аморфизации кристаллической решетки монтмориллонита был выполнен дифференциально-термический анализ. Съемку дериватограмм проводили на аппарате Термоскан-2 со скоростью нагрева 5 град/мин. В качестве эталона использован порошок оксида алюминия (Al_2O_3) массой 0,5 грамма, запаянный в кварцевом сосуде. Результаты эксперимента приведены на рис. 3.11. Масса образца монтмориллонита составляла 0,5 грамма. Погрешность определения температуры ± 1 градус.

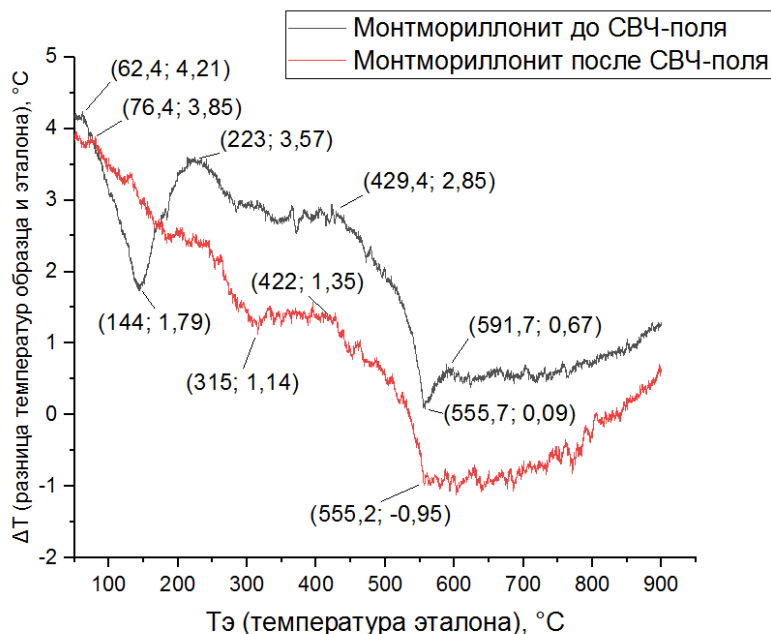


Рис. 3.11. Дериватограмма монтмориллонита до и после воздействия СВЧ-поля

На термограмме образца монтмориллонита до воздействия СВЧ-поля (рис. 3.11) наблюдаются два эндотермических эффекта, расположенные между температурами эталона 62,4 - 223,3 °С и 429,4 - 591,7 °С, наличие которых свидетельствует о процессах разложения вещества в образце. Первый эндотермический эффект, наблюдаемый у образца монтмориллонита до воздействия СВЧ-поля, который расположен в температурном диапазоне 61,4 - 223,3 °С, можно интерпретировать как процессы первых двух этапов аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита с выделением

кислорода и гидроксильной группы и удалении межплоскостной и адсорбционной воды. Подобного эффекта не наблюдается в образце монтмориллонита после воздействия СВЧ-поля. Вероятно, это связано с тем, что в СВЧ-поле в воздушной среде уже произошли структурные превращения – первые два этапа аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита с выделением кислорода и гидроксильной группы.

Второй эндотермический эффект на термограмме образца монтмориллонита до воздействия СВЧ-поля, который наблюдается в интервале температур 429,4 - 591,7 °С, можно интерпретировать как процесс двух следующих этапов аморфизации кристаллической структуры монтмориллонита с выделением кислорода, гидроксильной группы и разрывом ковалентной связи с выделением ионов алюминия (или кремния). Подобный эффект наблюдается и в термограмме образца монтмориллонита после воздействия СВЧ-поля в воздушной среде наблюдается в интервале температур 422 - 555,2 °С, однако, данный процесс происходит менее интенсивно, так как после воздействия СВЧ-поля на монтмориллонит наблюдается общая аморфизация кристалла, описываемая уравнением уменьшения интенсивности дифракционных максимумов (рис. 3.2).

Важным вопросом становится описание кристаллической решетки каолинита в СВЧ-поле и сравнение полученных результатов с результатами, полученных автором диссертации в следующем разделе.

Глава 4. Моделирование *ab initio* электронной структуры каолинита в СВЧ-поле

4.1 Экспериментальные результаты исследований

Описать энергию ионной связи элементарной ячейки и кристаллической структуры каолинита, используя метод Харрисона-Сычева, невозможно, так как элементарная ячейка каолинита имеет триклинную сингонию (рис. 4.1).

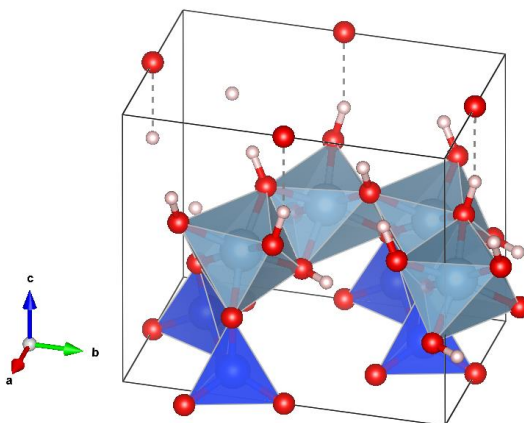


Рис. 4.1. Элементарная ячейка каолинита с триклинной сингонией. Моделирование проводилось в программе VESTA ($a = 5.1535 \text{ \AA}$, $b = 8.9419 \text{ \AA}$, $c = 7.3906 \text{ \AA}$, $\alpha = 91.926^\circ$, $\beta = 105.046^\circ$, $\gamma = 89.797^\circ$) [48]

По аналогии с работой [158], были проведены экспериментальные исследования порошковых проб каолинита до и после облучения СВЧ-полем. Как и пробы монтмориллонита, порошковую пробу каолинита (P0) подвергали микроволновому облучению (частота 2,45 ГГц, мощность микроволновой установки 750 Вт) в течение 10 минут. Частицы порошка слоем толщиной 10 мм в кювете облучали в воздушной среде. 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 изменился незначительно (размер частиц уменьшился в среднем на 10%). В результате получили пробу (P1). Съемку дифрактограмм проводили на аппарате ДРОН-3М в режиме отражения (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения со скоростью 1 град./мин. Эффективные диаметры частиц $D \leq 630$ мкм. Рассмотрим, прослеживается ли аморфизация кристаллической структуры каолинита, облученного СВЧ-полем.

Определение положения и значений относительных интенсивностей дифракционных максимумов для двух проб каолинита привело к результатам, представленным на рис. 4.2.

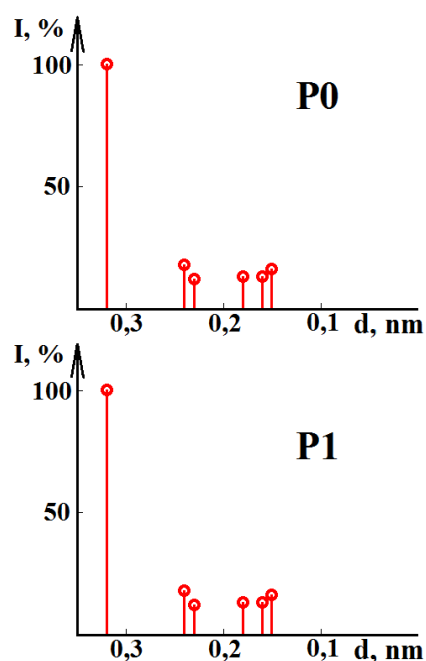


Рис.4.2. Штрих-дифрактограммы для P0 (вверху) и P1 (внизу).

Из рис. 4.2 видно, что положение и интенсивность дифракционных максимумов не изменяются. Факт отсутствия изменения интенсивности дифракционных максимумов подчеркивает стабильность кристаллической решетки каолинита, т.е. отсутствие полиморфных превращений и ее аморфизации. Это может быть связано с высокой долей ковалентной связи между ионами в элементарной ячейке каолинита, по сравнению с монтмориллонитом [173]. Для описания изменения ковалентной связи элементарной ячейки каолинита в процессе СВЧ-воздействия, энергетический подход дополним квантово-механическим.

В последнее время большую актуальность получило моделирование *ab initio* (из первых принципов) электронной структуры и вычисления на основе моделирования значений свободных энергий и других энергетических характеристик кристаллов. Следовательно, по своей специфике данный вид моделирования можно отнести к энергетическому подходу. В настоящей работе автор диссертации рассматривает описание воздействия СВЧ-поля на элементарную ячейку каолинита с помощью моделирования *ab initio* электронной структуры. Краткое теоретическое описание из первых принципов электронной структуры приведено в разделе 4.2. Моделирование позволит рассмотреть возможность разрыва ковалентных связей в элементарной ячейке в СВЧ-поле.

Ранее проводилось моделирование *ab initio* электронной структуры каолинитов методом теории функционала плотности. В работе [177] описывается моделирование *ab initio* электронной структуры, позволяющее рассмотреть молекулярную динамику для изучения адсорбции катионов на поверхности края (010) каолинита при pH выше нуля. В работах [178 – 180] проводилось моделирование *ab initio* электронной структуры каолинитов с последующим описанием его зонной структуры. В работе [181] исследовали

электрические свойства каолинита методами электрических измерений, которые подтверждали специфику зонной структуры каолинита [180]. Однако, воздействие СВЧ-полей на каолинит до сих пор не изучено. Теоретический метод описания воздействия СВЧ-поля на каолинит происходит при температурах равных 0 К. В данной работе, рассматривается элементарная ячейка каолинита полученная в [48] при 1,5 К.

4.2. Краткое теоретическое описание моделирование ab initio электронной структуры кристалла каолинита

Для расчета электронной структуры кристалла каолинита ab initio необходимо найти решение стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (4.1)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}), \quad (4.2)$$

где n – энергетические параметры ядер;

e – энергетические параметры электронов.

При решении этой задачи использовано несколько приближений. Первое из них – приближение Борна-Оппенгеймера. В этом приближении положения атомных ядер принимаются постоянными, что позволяет разделить стационарное уравнение Шредингера на электронное уравнение:

$$\hat{H}_e\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e\Psi_n(\vec{R}) \quad (4.3)$$

с электронным гамильтонианом:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ne}(\vec{r}; \vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \quad (4.4)$$

и ядерное уравнение, которое представляет собой квантовый осциллятор в электронном потенциале $E_e(\vec{R})$:

$$[\hat{T}_n + E_e(\vec{R})]\Psi_n(\vec{R}) = E_{total}\Psi_n(\vec{R}). \quad (4.5)$$

Решение электронного уравнения Шредингера в настоящей работе было выполнено методом теории функционала плотности (DFT). Метод базируется на двух теоремах Хоэнберга-Кона [182], которые позволяют использовать метод вариации энергии для нахождения электронной плотности:

$$\langle \Psi' | \hat{H}_e | \Psi' \rangle = E' \geq E_0. \quad (4.6)$$

Для нахождения энергии используется формулировка Кона-Шэма [183], в которой многоэлектронная задача сводится к одноэлектронным задачам электрона в эффективном потенциале с использованием молекулярных орбиталей:

$$[-\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon\phi_i(\vec{r}). \quad (4.7)$$

Данный метод применим для описания элементарной ячейки каолинита, при этом молекулярные орбитали удобно разложить на сумму плоских волн $\exp(i\vec{k}\vec{r})$, а электронные орбитали использовать для построения антисимметричной многоэлектронной волновой функции (определителя Слэтера), позволяющей найти полную электронную плотность:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (4.8)$$

Используя электронную плотность при помощи заранее найденных функционалов, возможно найти электронную энергию:

$$E_e(\rho) = v_m(\rho) + v_{ne}(\rho) + v_{ee}(\rho) + v_{exc}(\rho). \quad (4.9)$$

Функционалы ядерных $v_m(\rho)$ и электрон-ядерных $v_{ne}(\rho)$ взаимодействий являются точными в приближении Борна-Оппенгеймера. Основная проблема заключается в функционале $v_{ee}(\rho)$: в формулировке Кона-Шэма используется одинаковый эффективный потенциал для всех электронов, что формально означает взаимодействие электрона с самим собой. Для решения этой проблемы дополнительно используют обменный функционал $v_{exc}(\rho)$, выбор которого влияет на точность расчетов.

В большинстве экспериментальных исследований значение напряженности СВЧ-поля составляет порядка 10^5 В·м [131, 6], такое же значение используется в настоящей работе автором диссертации. Считается, что основной вклад в воздействие СВЧ-поля на каолинит вносит электрическая составляющая поля. Магнитная составляющая рассматриваться не будет. СВЧ-поле влияет на изменение дипольного момента:

$$\Delta \vec{P}_e = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \vec{r} \delta(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad (4.10)$$

где Ω – объем элементарной ячейки.

Расчет изменения дипольного момента при периодичных граничных условиях во внешнем СВЧ-поле является весьма нетривиальной задачей, которая может быть решена с использованием фаз Берри валентных электронов [184]. Изменение поляризации теперь:

$$\Delta \vec{P}_e = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\delta \vec{P}_e}{\delta \lambda} d\lambda, \quad (4.11)$$

где λ – характеризует изменения в потенциале Кона-Шэма, физический смысл которого – безразмерное время адиабатического процесса, изменяющегося от 0 до 1 (от начального до конечного состояния системы). Впоследствии было обнаружено [184], что изменение поляризации можно найти, зная только начальное и конечное состояние системы:

$$\Delta \vec{P}_e = \vec{P}_e^{\lambda_2} - \vec{P}_e^{\lambda_1}, \quad (4.12)$$

где \vec{P}_e^{λ} может быть найдено с использованием функции Ванье [185]:

$$\vec{P}_e^{\lambda} = -\frac{f|e|}{\Omega} \sum_1^M \langle W_n^{\lambda} | \vec{r} | W_n^{\lambda} \rangle \quad (4.13)$$

где e – заряд электрона; $f|e|$ – занятость электронных зон; M – количество электронных зон.

Метод расчета имеет ряд неточностей, которые обсуждались в [186, 187], данный результат необходимо подтвердить экспериментальными

данными. В глинистых минералах элементарные ячейки случайно распределены по всему объему материала. В микроволновой установке в резонаторе распределение напряженности электрического поля очень сложное [188 - 190]. Пример распределения напряженности электрического поля в резонаторе при расположении в нем цилиндрических образцов представлен на рис. 4.3.

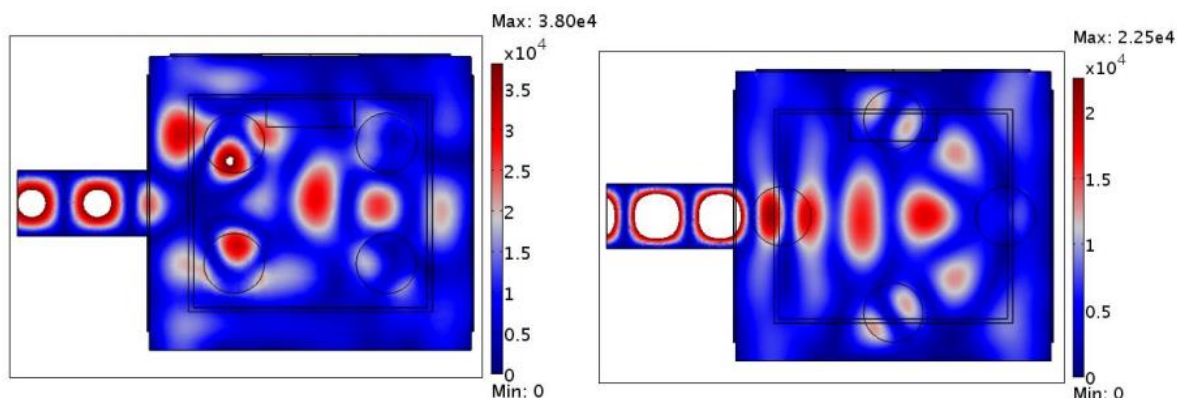


Рис. 4.3. Влияние 4 образцов на распределение напряженности электрического поля внутри резонатора [190]

Поэтому в диссертационной работе был рассмотрен самый простой предварительный случай распределения напряженности электрического поля в резонаторе, при котором вектор напряженности электрического поля перпендикулярен кристаллографическим плоскостям каолинита (100), (010) и (001).

Расчет был проведен в программе Quantum ESPRESSO многократно апробированной в расчетах физики твердого тела [191].

4.3. Расчет энергий элементарной ячейки каолинита

В результате расчетов значений энергий элементарной ячейки каолинита были получены результаты, представленные в таблице 4.1

Таблица 4.1. Результаты моделирования из первых принципов электронной структуры каолинита под воздействием СВЧ-полей для расчета энергии элементарной ячейки каолинита

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

Результаты расчета показывают, что под воздействием СВЧ-полей значение энергии элементарной ячейки каолинита может как увеличиваться, так и уменьшаться. Из таблицы 4.1 следует, что максимальная энергия элементарной ячейки каолинита наблюдается при направлении вектора напряженности электрической составляющей СВЧ-поля перпендикулярно плоскостям (010) и (001), а минимальная при направлении - перпендикулярно плоскости (100).

Для подтверждения результатов расчета энергии элементарной ячейки под воздействием СВЧ-полей была рассчитана зонная структура каолинита без воздействия СВЧ-поля (рис. 4.4.a), если вектор \vec{E} перпендикулярен к плоскостям (100) (рис. 4.4.b), (010) и (001) (рис. 4.4.c). Поскольку величины энергии элементарной ячейки, если вектор \vec{E} перпендикулярен к плоскостям (010) и (001) - равны, изображение их зонных структур удобно представить на одном рисунке. Расчёт производился вдоль высокосимметричных направлений зонной диаграммы $E(\vec{k})$, отмеченных точками: G(0,0,0), F(0, 0.5, 0), Q(0, 0.5, 0.5), Z(0, 0, 0.5).

Зонная структура каолинита без воздействия СВЧ-поля согласуется с результатом в [180, 181]. Из полученных зонных структур следует, что данный минерал является прямозонным диэлектриком. Зонная структура при воздействии СВЧ-полей меняется крайне незначительно, что согласуется с результатами, приведенными в таблице 4.1. Ширина запрещённой зоны для всех рассматриваемых случаев (рис. 4.4) составляет 5,1 эВ.

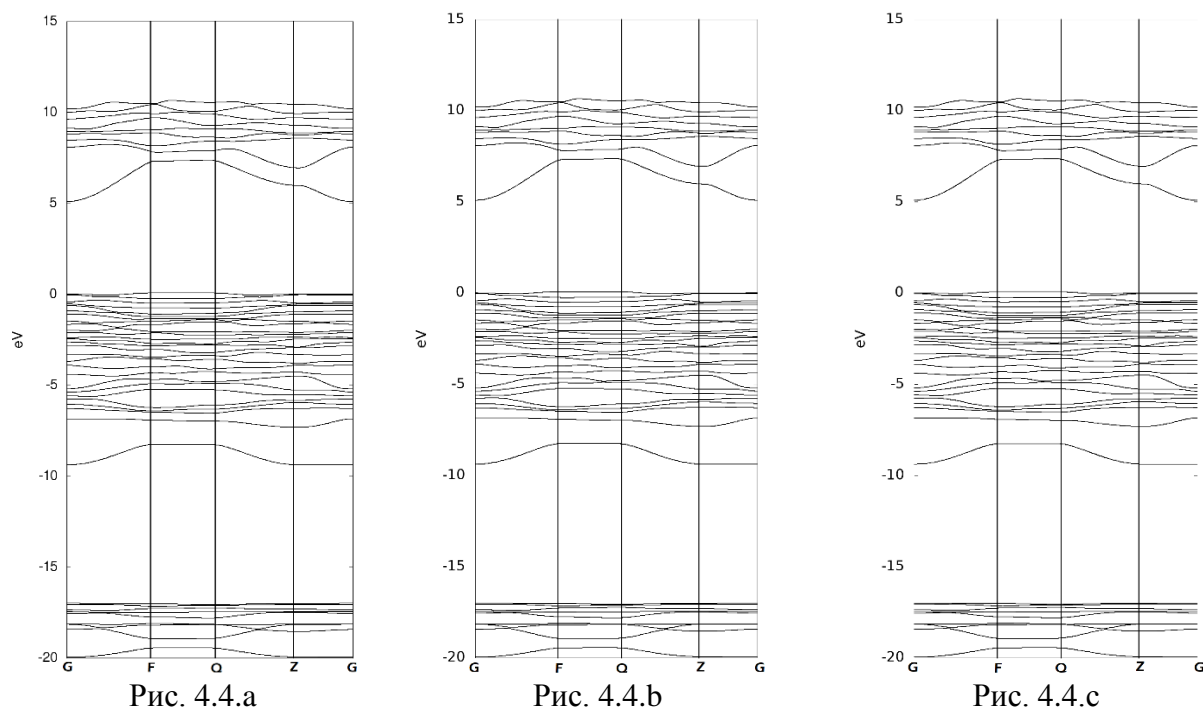


Рис. 4.4.a

Рис. 4.4.b

Рис. 4.4.c

Рис. 4.4.a. Зонная структура каолинита без воздействия СВЧ-поля;
 Рис. 4.4.b. Зонная структура каолинита, если вектор \vec{E} СВЧ-поля перпендикулярен плоскости (100); Рис. 4.4.c. Зонная структура каолинита, если вектор \vec{E} СВЧ-поля перпендикулярен плоскости (010) или (001)

Изменение энергии элементарной ячейки каолинита в СВЧ-поле составляет всего единицы кДж/моль (таблица 4.1), то есть в данном случае нет разрыва ковалентных связей и можно ожидать лишь незначительный разрыв ионных связей. Эта ситуация принципиально отличается от структурных превращений, происходящих в кристаллах монтмориллонита. Такое резкое различие в поведении алюмосиликатов может быть объяснено тем, в частности, что доля ковалентной связи в элементарной ячейке каолинита существенно выше, чем в монтмориллоните.[173].

Экспериментальное исследование процессов структурных превращений в кристаллической решетке каолинита автором диссертации было выполнено с использованием метода дифференциально-термического анализа (рис. 4.5). Дериватограммы получали на аппарате Термоскан-2 со скоростью нагрева 5 град/мин. В качестве эталона использован порошок оксида алюминия (Al_2O_3) массой 0,5 грамма, запаянный в кварцевом сосуде. Результаты эксперимента приведены на рис. 4.5. Масса образца каолинита составляла 0,5 грамма. Погрешность определения температуры ± 1 градус. На термограммах наблюдаются эндотермический минимум, расположенный между значениями температур 518 – 594,5 °С, свидетельствующий о процессах разложения в образце каолинита. Дериватограммы до и после обработки СВЧ-полем совпадают с учетом погрешности измерения, что объясняется отсутствием разрыва ковалентных связей в элементарных ячейках каолинита в СВЧ-поле.

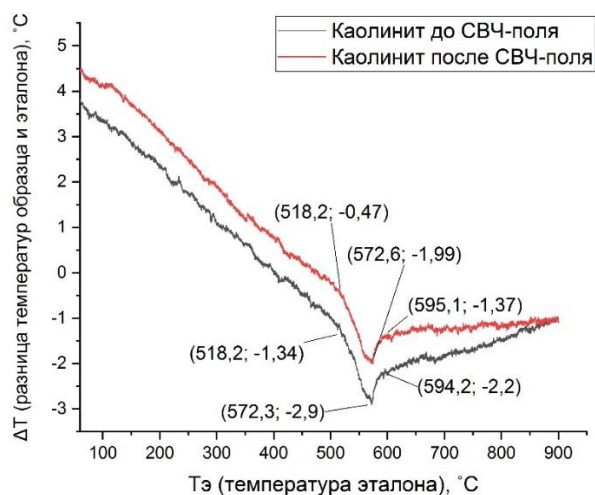


Рис. 4.5. Дериватограммы каолинита до и после обработки СВЧ-полем

Используя отличительные особенности структурных превращений в монтмориллонитовых и каолиновых глинах, можно описать некоторые эффекты в СВЧ-поле, проходящие на макроуровне. В результате воздействия СВЧ-поля на каолиновые глины, адсорбционная вода может перейти в газообразную фазу, при этом кристаллическая структура каолинита остается невредимой, поскольку ячейки каолинита практически не содержат молекулы кристаллизационной воды. Вследствие этого, проанализировать изменения в структуре каолинита, обработанного микроволновым излучением, по аналогии с монтмориллонитом - затруднительно. По этой причине расчет энергии элементарной ячейки каолинита, приведенный выше, может быть полезен при создании новых функциональных материалов, в состав которых входит каолинит и монтмориллонит. Это еще раз подчеркивает актуальность энергетического подхода к описанию структурных превращений в кристаллах оксидов и алюмосиликатов.

При исследовании кристаллической структуры каолинита, обработанного СВЧ-полем, проводя расчет энергии кристаллической решетки, необходимо учитывать прежде всего ковалентные связи. Если расширить изучение структурных превращений кристаллов в рамках энергетического подхода, используя расчет энергии, то наряду с простыми и сложными оксидами, можно анализировать кристаллическую структуру ферромагнетиков, мультиферроиков и сегнетоэлектриков [192, 193]. Существуют работы, в которых в рамках энергетического подхода предлагается учитывать обменную и ионную энергию элементарных ячеек ферромагнетиков, мультиферроиков и сегнетоэлектриков [194 - 196].

Таким образом, применение энергетического подхода к описанию структурных превращений в кристаллах оксидов при внешних воздействиях позволяет быстро качественно описать физические процессы, протекающие на микро- и мезоуровне, что показано в рамках диссертационного исследования при описании воздействия СВЧ-полей на природные монтмориллонитовые глины, содержащие сложные и простые оксиды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

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.

Перечень состоит из следующих наименований:

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. Каныгина, 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. 119-131. (**ВАК**);

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Композитные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов / В.П. Финевич и др. // Российский химический журнал. – 2007. - Т. LI. - №4. – С. 69-74.

2. Влияние солевой модификации на адсорбционные характеристики кислотноактивированных монтмориллонита и каолинита / Л.И. Бельчинская и др. // Журнал прикладной химии. – 2008. - Т. 81. - № 6. - С. 926-930.

3. Эйтель, В. Физическая химия силикатов / В. Эйтель. - М.: Издательство иностр. литературы, 1962. - 1056 с.
4. Вода в дисперсных системах / Б.В. Дерягин и др. - М.: Химия, 1989. - 288 с.
5. Drita, V.A. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates / V.A. Drita, G. Besson, F. Muller // *Clays Clay Miner.* - 1995. - Vol. 43. - Issue 6. - P. 718–731.
6. Каныгина О.Н., Межуева Л.В., Четверикова А.Г., Пискарева Т.И. Способ получения функциональной керамики // Патент России № 2670312 С1. 2018.
7. Jokisaari, A.M. Irradiation-induced internal stresses in polycrystalline α -uranium: a mesoscale mechanical approach / A.M. Jokisaari // *Computational Materials Science.* - 2020. – Vol. 176. – P. 109545.
8. Лунин, В.Ю. Исследование одиночных частиц дифракционными методами: кристаллографический подход / В. Ю. Лунин, Н. Л. Лунина, Т. Е. Петрова // *Математическая биология и биоинформатика.* – 2019. - Том 14. - С. 44-61.
9. Саенков, К.Л. Теория аустенитно-мартенситных превращений / К.Л. Саенков, С.А. Оглезнева, Л.М. Гревнов // *Фундаментальные исследования.* – 2017. - № 12 (часть 1) – С. 121-125.
10. Федосеев, В.Б. Состояния пересыщенного раствора в системах ограниченного размера / В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева // *Письма в ЖЭТФ.* – 2013. - Том 97. - № 7. – С. 473-478.
11. Gribov, L.A. Method of estimation of probabilities of photoinduced isomer–isomer structural transformations of polyatomic molecules / L.A. Gribov, I.V. Maslov // *Journal of Molecular Structure.* – 2000. – Vol. 521(1-3). – P. 107–120.
12. Генов, Й.Г. Энергетический подход и модель для прогнозирования предельного формоизменения листового металла / Й.Г. Генов // *Проблемы машиностроения и автоматизации.* - 2007. - №2. - С. 108-113.
13. Зуев, В.В. Новые энергетические подходы к описанию (предсказанию) физико-химических свойств минералов и других твердых тел / В.В. Зуев, С.Ю. Лазарев // *Металлообработка.* - 2002. - №4(10). - С. 31-34.
14. Ордин, А.А. Об энергетическом подходе для расчета поперечной деформации стержневого элемента конструкции при одноосном растяжении-сжатии / А.А. Ордин, Ю.А. Антонов // *Вестник Кузбасского государственного технического университета.* – 2008. №6(70). - С. 45-49.
15. Бирюк, Н.Д. Физическое толкование параметрического резонанса, энергетический подход / Н.Д. Бирюк, Ю.Б. Нечаев, В.Н. Финько // *Вестник ВГУ, Серия: Физика, Математика.* – 2005. - №1. - С. 20-25.
16. Loboda, A.V. Positron-atom collisional spectroscopy: energy approach / A.V. Loboda, G.P. Prepelitsa, A.A. Svinarenko // *Photoelectronics.* -2011. - №20. - P. 40-43.
17. Ерофеев, В.Л. Энергетический и эксергетический подходы к оценке повышения эффективности тепловых двигателей / В.Л. Ерофеев, В.А. Жуков,

А.С. Пряхин // Вестник государственного университета речного и морского флота имени адмирала С.О. Макарова. – 2017. - №5. - Том 9. - С. 1017-1026.

18. Голубев, Н.Ф. Моделирование износостойкости и долговечности судовых технических средств на основе структурно-энергетического подхода: дис. ... доктор тех. наук: 05.08.05 / Голубев Николай Федорович. - Санкт-Петербург, 1997. – 440 с.

19. Иванов, А.С. Энергетический подход к вычислению магнитных сил, действующих на твердые тела в феррожидкости / А.С. Иванов // Вычислительная механика сплошных сред. – 2020. – Т. 13. - №3. – С. 311-319.

20. Косенко, Н.Ф. Полиморфизм оксида алюминия / Н.Ф. Косенко // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. - № 5. - Т. 54. – С. 3-16.

21. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. - М.: Наука, 1972. – 790 с.

22. Wefers, K. Oxides and Hydroxides of Aluminum / K. Wefers, C. Misra // Alcoa Laboratories. Alcoa Technical Paper. – 1987. - № 19. - P. 100.

23. Levin, I. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences / I. Levin, D. Brandon // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. - №81(8). P. 1995–2012.

24. Фазовые преобразования в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂ в присутствии Fe₂O₃, NiO, Al / В.И. Страхов и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. - №11-12. - С. 3-6.

25. Соотношение компонент связей элемент-кислород (Э-О) как основа прогнозирования их способности к образованию цепей в полимерных оксидах и оценки их некоторых свойств / О.С. Сироткин др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012 - 15(13) - С. 31-35.

26. Correlation of phase composition, structure, and mechanical properties of natural basalt continuous fibers / S. I. Gutnikov et al. // Natural Resources Research. – 2021. – Vol. 6. - Issue 5. – P. 806-820.

27. Дышекова, А.Х. Структурные изменения при полиморфных α-β фазовых переходах в кварце / А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. – 2017. - № 5 (79). С. 9-13.

28. Ильичёва, О.М. О структурном совершенстве природного и синтетического кремнезема / О.М. Ильичёва, Н.И. Наумкина, Т.З. Лыгина // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - № 8. - С. 459-464.

29. Самсонов, А.В. Анализ дисперсионных кривых кварца вблизи фазового перехода через несоизмерную фазу / А.В. Самсонов, С.В. Дмитриев, М.Д. Старостенков // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2010. - Т. 7. - № 4. - С. 112-116.

30. Wood, E.A. Polymorphism in Potassium Niobate, Sodium Niobate, and other ABO₃ Compounds / E.A. Wood // Acta Cryst. - 1951. - Vol. 4. - Issue 353. - P. 353-362.

31. Рабе, К.М. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. - М.: БИНОМ, 2015. - 443 с.

32. Preparation of Barium Titanate Fine Particles by Hydrothermal Method and Their Characterization / Wada S. et. al. // Journal of the Ceramic Society of Japan. - 1995. - Vol. 103. - Issue 1204. - P. 1220-1227.
33. О существовании тройных соединений в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-NiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, где Ln-РЗЭ / М. Диб и др. // Ред. ж. "Ж. прикл. химии". СПб. - 2007. - № 210-В2007. – 7 с.
34. Об изменении фазового состава матриц огнеупорных бетонов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температурном воздействии / В.И. Страхов и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. - № 5. - С. 7-9.
35. Торопов, Н.А. Химия силикатов и окислов / Н.А. Торопов // Л.: Наука, Ленингр. отд., 1974. - 440 с.
36. Iron in Soils and Clay Minerals / J.W. Stucki et. al. // NATO ASI series. Series C. Mathematical and physical sciences. – 1985. - Vol. 217. - 903 p.
37. Fabrication and characterization of dielectric ceramics using alumina and aluminosilicates / R.S. Carvalho et. al. // Cerâmica. 2020. - Vol. 66. - № 377. P. 56-64.
38. Alkali-activated refractory wastes exposed to high temperatures: development and characterization / B. Coppola et. al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. - Vol. 40. - Issue 8. - P. 3314-3326.
39. Вейвлет-анализ изображений поверхности керамических материалов как метод измерения размеров её структурных элементов / М.М. Филяк и др. // Измерительная техника. – 2020. - №2. - С. 50-54.
40. Лазоренко, О.В. Вейвлет-анализ модельных сигналов с особенностями. 1. Непрерывное вейвлет-преобразование / О.В. Лазоренко, С.В. Лазоренко, Л.Ф. Черногор // Радиофизика и радиоастрономия. - 2007. - Т. 12. - № 2. - С. 182-204.
41. Gregoire, J.M. A wavelet transform algorithm for peak detection and application to powder x-ray diffraction data / J.M. Gregoire, D. Dale, B. Dover // Rev. Sci. Instrum. - 2011. - Vol. 82. - Issue 1. – P. 015105-2- 015105-8.
42. Савинкова, Е.С. Влияние режимов термической обработки на эволюцию цветовых параметров алюмосиликатной керамики / Е.С. Савинкова, **В.Н. Макаров** // Материалы Всероссийской научно-методической конференции «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». сб. тр. – 2018. – С. 2613–2619.
43. Сатаев, Л.О. Одномерная физико-математическая модель реакционного спекания отформованных ультрадисперсных порошков кремния в атмосфере азота / Л.О. Сатаев, Н.Ж. Кайрыев, Н.К. Касмамытов // XIII Международной научно-практической конференции «Современные тенденции развития науки и технологий». – 2016. - С. 40-45.
44. Magnetocaloric effect in rare earth Ho_2O_3 nanoparticles at cryogenic temperature / K.P. Shinde et. al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. - Vol. 82. - P. 166381.
45. Sahul, R. Ruthenium oxide cryogenic temperature sensors / R. Sahul, V. Tasovski, T.S. Sudarshan // Sensors and Actuators A: Physical. - 2006. - Volume 125. - Issue 2. - P. 358-362.

46. Dielectric and piezoelectric properties of perovskite materials at cryogenic temperatures / D.S. Paik et. al. // *Journal of Materials Science*. – 1999. - Vol. 34. - P. 469-473.
47. A cryogenic process for antisolvent-free high-performance perovskite solar cells / A. Ng et. al. // *Advanced Materials*. – 2018. - Vol. 30. - P. 1804402.
48. Bish, D.L. Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K / D.L. Bish // *Clays and Clay Minerals*. – 1993. - Vol. 41. - № 6. - P. 738–744.
49. Bish, D.L. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite / D.L. Bish, R.B. Von Dreele // *Clays and Clay Minerals*. – 1989. - Vol. 37. - № 4. - P. 289-296.
50. Manoharan, N. Cryogenic Mechanical Properties of PP/MMT Polymer Nanocomposites / N. Manoharan, V. Selvakumar // *Indian Journal of Science and Technology*. – 2014. - Vol 7(S7). – P. 16-23.
51. Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review / S. Askari et. al. // *Journal of Porous Materials*. - 2013. - Vol. 20. - № 1. - P. 285-302.
52. A Effects of ultrasound on zeolite A synthesis / Ö. Andaç et. al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. - 2005. - Vol. 79. - Issues 1-3. - P. 225-233.
53. Effects of ultrasonic treatment on zeolite NaA synthesized from by-product silica / D. Vaičiukynienė et. al. // *Ultrasonics Sonochemistry*. - 2015. - Vol. 27. - P. 515-521.
54. The application of power ultrasound to reaction crystallization / H. Li et. al. // *Ultrasonics Sonochemistry*. - 2006. - Vol. 13. - Issues 4. - P. 359-363.
55. Термическое поведение смеси на основе метакаолина для синтеза цеолита LTA. Влияние ультразвуковой обработки / А.П. Храмова и др. // *Изв. Высших учебных заведений. Химия и хим. технология*. - 2019. - Т. 62. - № 2. С. 65-71.
56. Получение наночастиц Cu_2O в условиях ультразвуковой кавитации / Р.Н. Галиахметов и др. // *Письма о материалах*. – 2011. - Т.1. - №3. - С. 176-178.
57. Majumdar, D. Ultrasound assisted formation of reduced graphene oxide-copper (II) oxide nanocomposite for energy storage applications / D. Majumdar, N. Baugh, S.K. Bhattacharya // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. - Vol. 512(1). - P. 158-170.
58. Смородов, Е.А. Физика и химия кавитации / Е.А. Смородов, Р.Н. Галиахметов, М.А. Ильгамов. - М.: Наука, 2008. – 198 с.
59. Sonolytic desorption of mercury from aluminum oxide / Z. He et. al. // *Environ. Sci. Technol*. – 2005. - Vol. 39(4). - P. 1037–1044.
60. Minami, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes / T. Minami // *Semiconductor Science and Technology*. – 2005. – Vol. 20. - № 4. - P. 35-44.
61. Look, D.C. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO / D.C. Look, D.C. Reynolds, J.W. Hemsky // *Appl. Phys. Lett*. – 1999. - Vol. 75(6). – P. 811-813.

62. Proton implantation effects on electrical and recombination properties of undoped ZnO / Polyakov A.Y. et. al. // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94(5). – P. 2895-2900.
63. Degradation of the optical properties of ZnO-based thermal control coatings in simulated space environment / C. Tonon et. al. // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2001. - Vol. 34(1). - P. 124-130.
64. Electrical characterization of 1.8 MeV proton-bombarded ZnO / F.D. Auret et. al. // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79(19). – P. 3074-3076.
65. Ion beam mixing of ZnO/SiO₂ and Sb/Ni/Si interfaces under swift heavy ion irradiation / S. Kraft et. al. // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 91(3). - P. 1129-1134.
66. Modifications of ZnO thin films under dense electronic excitation / P.M. Ratheesh Kumar et. al. // J. Appl. Phys. – 2005. - Vol. 97(1). – P. 013509-1-013509-6.
67. Cordaro, J.F. Radiation hardness of zinc oxide varistors / J.F. Cordaro, C.E. Shipway, J.T. Schitt // J. Appl. Phys. -1987. – Vol. 61(1). – P. 429-431.
68. Abu El-Fadl, A. Influence of gamma radiation on the absorption spectra and optical energy gap of Li- doped ZnO thin films / A. Abu El-Fadl, E.M. El-Maghraby, G.A. Mohamad / Cryst. Res. Technol. – 2004. - Vol. 39, - Issue 2. – P. 143-150.
69. Effect of γ -ray radiation on photosensitivity of ZnO/CuIn₃Se₅ heterojunctions / B.Kh. Baïramov et. al. // Semiconductors. – 2006. - Vol. 40(1). – P. 64-66.
70. Влияние γ -облучения на прозрачные проводящие пленки ZnO:Ga / Н.Р. Агамалян и др. // Известия НАН Армении, Физика. 2010. - Т.45. - №1. С. 50-62.
71. The heavy metal oxide glasses within the WO₃-MoO₃-TeO₂ system to investigate the shielding properties of radiation applications / A.E. Ersundu et. al. // Progress in Nuclear Energy. – 2018. - Vol. 104. - P. 280–287.
72. Radiation induced synthesis of gold/iron-oxide composite nanoparticles using high-energy electron beam / S. Seino et. al. // Journal of Nanoparticle Research. – 2008. - Vol. 10(6). - P. 1071–1076.
73. Synthesis of gold/magnetic iron oxide composite nanoparticles for biomedical applications with good dispersibility / S. Seino et. al. // J. Appl. Phys. – 2006. - Vol. 99(8). – P. 08H101-1-08H101-3.
74. Thermo-optical properties of copper oxide nanofluids for direct absorption of solar radiation / M. Karami et. al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2016. - Vol. 144. – P. 136–142.
75. Кожевников, В.Ю. Спекание керамических материалов в сверхвысокочастотном электромагнитном поле / В.Ю. Кожевников // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2006. – С. 1-5.
76. Наноразмерные оксиды тантала, гафния и церия для монохроматических пучков фотонов и брахитерапии / В.Н. Морозов и др. // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. - № 1. – С. 101-104.

77. Медков М.А., Грищенко Д.Н. Резорбируемый рентгеноконтрастный кальций-фосфатный цемент для костной пластики // Патент России № 2643337 С1. 2018.

78. Ларионов, Л.П. Танталовые рентгеноконтрастные вещества / Л.П. Ларионов, М.Г. Зуев, В.Т.Суриков // Перспект. методы томограф. диагност. Тр. межд. конф. - 2003. - С. 39-41.

79. Зуев, М.Г. Танталовые рентгеноконтрастные материалы и проблемы их внедрения в медицину / М.Г. Зуев, Л.П. Ларионов // Сб. докладов НПК «Перспектив. химич. материалы и технологии для различных отраслей народного хозяйства». – 2005. - С. 38-43.

80. Ли, Н.И. Материал для защиты от рентгеновского излучения на основе полимерной композиции и оксида свинца (II, IV) / Н.И. Ли, Ю.Д. Сидоров // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. - Том 19. - № 6. - С. 11-16.

81. Гордиенко, В.П. Образование карбоксилатов цинка в системе полиэтилен-оксид цинка при УФ-облучении / В.П. Гордиенко, Ю.А. Дмитриев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1995. Том 37. - № 5. - С. 900-901.

82. Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO₂ nanowires / J.D. Prades et. al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – Vol. 140. - Issue 2. – P. 337-341.

83. UV enhancement of the gas sensing properties of nano-TiO₂ / T.-Ye. Yang et. al. // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2003. - Vol. 4. P. 48-54.

84. Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles / B.P.J. de Lacy Costello et. al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – Vol. 134. - Issue 2. - P. 945-952.

85. Журбина, И.А. Оптическая генерация свободных носителей заряда в тонких пленках оксида олова / И.А. Журбина, О.И. Цетлин, В.Ю. Тимошенко // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. - № 2. - С. 241-244.

86. Preparation of Amphiphatic and Thermo-Sensitive Poly (tertiary amine oxide) / L. Wang et. al. // Proceedings of 2019 10-th China Academic Conference on Printing and Packaging «Advanced Graphic Communication, Printing and Packaging Technology». – 2020. – P. 796-803.

87. Embedded metal oxide plasmonics using local plasma oxidation of AZO for planar metasurfaces / K. Sun et. al. // Advanced Materials. - 2020. – Vol. 32. – Issue 25. – P. 2001534-1-2001534-9.

88. Samant, A.N. Laser machining of structural ceramics - A review / Anoop N. Samant, Narendra B. Dahotre / A.N. Samant, N. B. Dahotre // J. Europ. Ceram. Soc. - 2009. - Vol. 29. - Issue 6. - P. 969-993.

89. Ablation of aluminum oxide ceramics using femtosecond laser with multiple pulses / C.-Ye. Ho et. al. // Current Applied Physics. - 2011. – Vol. 11. - Issue 3. - P. 301-305.

90. Surface modification of zirconia (Y-TZP) ceramics induced by pulsed laser machining / V. Kuzin et. al. // Applied Mechanics and Materials. - 2015. - Vol. 752-753. - P. 481-484.

91. Кузин, В.В. Модификация поверхностного слоя оксидной керамики с использованием непрерывного лазерного излучения / В.В. Кузин // Новые огнеупоры. – 2016. - № 1. – С. 50-55.
92. Физико-технологические аспекты прецизионной лазерной обработки керамических материалов. Влияние режима обработки / В.В. Кузин и др. // Новые огнеупоры. – 2018. - № 5. - С. 66-68.
93. Физико-технологические аспекты импульсной лазерной прорезки полостей в керамике. Общая характеристика процесса. / В.В. Кузин и др. // Новые огнеупоры. – 2018. - № 3. - С. 64-68.
94. Ратников, Е.В. Изменение физических и технологических свойств минерального сырья в результате обработки в микроволновом поле / Е.В. Ратников, В.Д. Лунин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 1995. - №2. – С. 83-85.
95. Суворов, В.А. Микроволновый синтез корундо-циркониевых материалов / В.А. Суворов, И.А. Туркин, М.А. Дедовец // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 10. – С. 4-12.
96. Park, S.S. Characterization of $ZrO_2-Al_2O_3$ composites sintered in a 2,45 GHz electromagnetic field / S.S. Park, T.T. Meek // J. of Materials Science. – 1991. – Vol. 26. – P. 251-256.
97. Урусова, Е. В. Исследование влияния СВЧ излучения на извлечение металлов из минерального сырья: дис. ... канд. тех. наук: 01.04.01 / Урусова Елена Викторовна. – Ташкент, 2003. – 132 с.
98. Женжурист, И.А. Влияние микроволновой энергии на фазовые преобразования алюмосиликатов и свойства материалов на их основе / И.А. Женжурист // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. - №9. - С. 924-928.
99. Parodi, F. Microwave heating and the acceleration of polymerization processes / F. Parodi // Proc. SPIE 4017, Polymers and Liquid Crystals. - 1999. - P. 2-17.
100. Прохина, А.В. Модификация поверхности глинистых минералов с высоким содержанием монтмориллонита в электромагнитном поле высокой частоты / А.В. Прохина, Н.А. Шаповалов, М.М. Латыпова // Современные наукоемкие технологии. - 2011. - №1. - С.135-136.
101. Влияние различных механизмов нагрева слоистого алюмосиликата на сорбционные процессы. Сообщение 1. Сорбция воды при тепловом и электромагнитном (СВЧ) нагреве монтмориллонита / Л.И. Бельчинская и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. - Т.17. - № 5. - С. 781-791.
102. Горлов, Ю.И. О механизме де- и регидратации кримнезема / Ю.И. Горлов, М.М. Конопля, А.А. Чуйко // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1980. - Том 16. - № 3. - С. 333-338.
103. Степень ионности связи металл-кислород в хромшпинелидах по данным квантово-химических расчетов / С.Л. Вотяков и др. // Доклады академии наук. – 2002. – Том 383. - №2. – С. 236-239.

104. Beairsto J.A.B. Optical properties of cesium iodide in the far infrared / James Atley Bruce Beairsto // Master of Science – MSc. University of British Columbia, Vancouver. - 1972. – 130 p.
105. Torrance J.B. Charge transfer and ionic bonding in organic solids with segregated stacks / J.B. Torrance, B.D. Silverman // Physical Review B. – 1977. – Vol. 15(2). – P. 788–801.
106. Madelung, E. Das elektrische feld in systemen von regelmaessig angeordneten punktladungen / E. Madelung // Phys. Zs. – 1918. – Vol. 19. – P. 524–533.
107. Calculation of the structural energy of MgIn / E. Mrosan et. al. // Phys. Stat. sol. – 1972. - Vol. 51(2). - P. 793-800.
108. The Madelung constant of organic salts / I.E. Izgorodina et. al. // Cryst. Growth Des. – 2009. Vol. 9(11). - P. 4834-4839.
109. Banerjee, D.S. Direct calculation of Madelung constant / D.S. Banerjee // M.Sc. thesis. - 2010-2012. - P. 24.
110. Baker, A.D. Madelung constants of nanoparticles and nanosurfaces / A.D. Baker, M.D. Baker // J. Phys. Chem. C. – 2009. Vol. 113. - P. 14793-14797.
111. Madelung effects at crystal surfaces: Implications for photoemission / Watson R.E. et. al. // Physical Review B. – 1981. - Vol. 24(4). - P. 1792-1797.
112. Baker, A.D. Rapid calculation of individual ion Madelung constants and their convergence to bulk values / A.D. Baker, M.D. Baker // American Journal of Physics. – 2010. Vol. 78(1). - P. 102-105.
113. Elements (Si, Sn, and Mg) doped α -Ga₂O₃: First-principles investigations and predictions / L. Dong et. al. // Computational Materials Science. – 2019. – Vol. 156. - P. 273–279.
114. Harutyunyan, V.S. Anomalous behavior of the Madelung constant and I–Fe–I bonding angle at high-pressure induced structural phase transition of FeI₂ / V.S. Harutyunyan // Materials Chemistry and Physics. – 2020. - Vol. 239. - P. 122315-122324.
115. Gerlich, D. Elastic constants of strontium fluoride between 4.2 and 300°K / D. Gerlich // Physical Review. – 1964. - Vol. 136(5A). - P. 1366-1368.
116. Сычев М.С. Моделирование структурных параметров кубических кристаллических решеток: дис. ... канд. тех. наук: 05.13.18 / Сычев Михаил Сергеевич. – Благовещенск, 2014. – 130 с.
117. Tosi, M.P. Cohesion of ionic solids in the Born model / M.P. Tosi // Solid State Physics. – 1964. - Vol. 16. - P. 1-120.
118. Evjen, H.M. On the stability of certain heteropolar crystals / H.M. Evjen // Phys. Rev. – 1932. – Vol. 39(4). – P. 675-687.
119. High-Pressure Synthesis of the Stoichiometric Compound FeO / T. Katsura et. al. // Journal of Chemical Physics. – 1967. – Vol. 47. - P. 4559-4560.
120. Ewald P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale / P. Ewald // Annalen der Physik. – 1921. - Vol. 369(3). - P. 253-287.
121. Leibfried, G. Zur Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von Alkalihalogenidkristallen / G. Leibfried, H. Hahn // Zeitschrift für Physik. – 1958. - Vol. 150(4). - P. 457-525.

122. Fuchs, K. A quantum mechanical calculation of the elastic constants of monovalent metals / K. Fuchs // *Proceedings of the Royal Society. Mathematics, physics and engineering sciences.* – 1935. - Vol. 153(880). - P. 622-639.
123. Crandall, R.E. Elementary function expansions for Madelung constants / R.E. Crandall, J.P. Buhler // *J. Phys. A: Math. Gen.* – 1987. - Vol. 20(16). - P. 5497-5510.
124. Lamba, S. Dipolar interaction energy for a system of magnetic nanoparticles / S. Lamba // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2004. - Vol. 241(13). - P. 3022-3028.
125. Sholl, C.A. The calculation of electrostatic energies of metals by plane-wise summation / C.A. Sholl // *Proc. Phys. Soc.* – 1967. – Vol. 92. - P. 434-445.
126. Авилов, В.В. О вычислении постоянной Маделунга кристаллов / В.В. Авилов // *ФТТ.* – 1972. – Т. 14(9). - С. 2550-2554.
127. Harrison, W.A. Simple calculation of Madelung constants / W.A. Harrison // *Physical Review B.* – 2006. – Vol. 73. - P. 212103-212104.
128. Zhao, Q. Harmonic surface mapping algorithm for fast electrostatic sums / Q. Zhao, J. Liang, Z. Xu // *The Journal of Chemical Physics.* – 2018. – Vol. 149. - P. 84111-84120.
129. **Макаров, В.Н.** Расчет постоянной Маделунга для оксидов железа, алюминия и калия с кубической сингонией / **В.Н. Макаров**, О.Н. Каныгина // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. – 2019. - С. 2916-2923.
130. Sabrowsky, H. Darstellung und Kristallstruktur von KNaO und RbNaO / H. Sabrowsky, U. Schröer // *Zeitschrift für Naturforschung B.* – 1982. - Vol. 37(7). - P. 818-819.
131. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина и др. // *Вестник Оренбургского государственного университета.* - 2010. - № 6(112). - С. 113-118.
132. Хьюи, Д. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина / Д. Хьюи. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
133. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии. В 2-х т. Т. 1: Пер. с англ. / К. Хаускрофт, Э. Констебл. - М.: Мир, 2002. – 540 с.
134. Корольков, Д.В. Теоретическая химия / Д.В. Корольков, Г.А. Скоробогатов. – СПб.: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2005. – 656 с.
135. Hatch, D.M. The α - β phase transition in cristobalite, SiO₂. Symmetry analysis, domain structure, and the dynamical nature of the β -phase / D.M. Hatch, S. Ghose // *Phys. Chem. Minerals.* – 1991. - Vol. 17(6). - P. 554-562.
136. Tetragonal structure model for boehmite-derived γ -alumina / G. Paglia et. al. // *Physical Review B.* – 2003. - Vol. 68(14). - P. 144110-144121.
137. Химическая технология неорганических веществ: В 2 кн. Кн. 2. / Т.Г. Ахметов и др. – М.: Высшая школа, 2002. – 533 с.
138. Mattesini, M. Cubic TiO₂ as a potential light absorber in solar-energy conversion / M. Mattesini // *Physical Review B.* – 2004. - Vol. 70 (11). - P. 115101.

139. Bouibes, A. A route to possible civil engineering materials: the case of high-pressure phases of lime / A. Bouibes, A. Zaoui // *Scientific Reports*. – 2015. - Vol. 5(1). - P. 12330.
140. Zintl, E. Gitterstruktur der oxide, sulfide, selenide und telluride des lithiums, natriums und kaliums / E. Zintl, A. Harder, B. Dauth // *Zeitschrift Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. – 1934. - Vol. 40(8). - P. 588-593.
141. Dislocations and plastic deformation in MgO Crystals: a review / J. Amodeo et. al. // *Crystals*. – 2018. - Vol. 8(6). – P. 240.
142. Liu, D. Lattice Energy Estimation for Inorganic Ionic Crystals / D. Liu, S. Zhang, Z. Wu // *Inorganic Chemistry*. – 2003. - Vol. 42(7). - P. 2465–2469.
143. 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.
144. 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.
145. Sherman, D.M. The electronic structures of Fe coordination sites in iron oxides: Applications to spectra, bonding, and magnetism / D. M. Sherman // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1985. - Vol. 12(3). - P.161–175.
146. Uberuaga, B.P. Defects in rutile and anatase polymorphs of TiO₂: kinetics and thermodynamics near grain boundaries / B.P. Uberuaga, X.-M. Bai // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2011. - Vol. 23(43). - P. 435004.
147. Glasser, L. Solid-state energetics and electrostatics: madelung constants and madelung energies / L. Glasser // *Inorg. Chem.* 2012. - Vol. 51(4). - P. 2420-2424.
148. 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.
149. **Макаров В.Н.**, Чернышев М.С. Расчет постоянной Маделунга для кубической и тетрагональной сингонии. Программа для ЭВМ. Номер свидетельства RU 2020611518.
150. Еремин, И.Е. Кубическая модель кристаллической решетки гексагонального алмаза / И.Е. Еремин, Д.В. Фомин // *Cloud of Science*. - 2019. Т. 6(2). - С. 227-245.
151. Каныгина, О.Н. Фазовые превращения в оксидах железа под действием микроволнового излучения / О.Н. Каныгина, В.Л. Бердинский, М.М. Филяк, А.Г. Четверикова, **Макаров В.Н.** и др. // *Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 90. - № 8. - С. 1311-1317.
152. Synchrotron X-ray study of the electron density in α -Fe₂O₃ / E.N. Maslen et. al. // *Acta Crystallographica. Section B. Structural Science*. – 1994. - 50(4). – P. 435–441.
153. Bosi, F. Crystal chemistry of the magnetite-ulvospinel series / F. Bosi, U. Halenius, H. Skogby // *American Mineralogist*. – 2009. - 94(1). – P. 181–189.

154. Термические и магнитные свойства маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированного прекурсорным способом / В.Н. Красильников и др. // Доклады Академии Наук. - 2018. - Т. 481. - № 4. - С. 386–390.
155. Glasser, L. Lattice Energies of Crystals with Multiple Ions: A Generalized Kapustinskii Equation / L. Glasser // Inorganic Chem. - 1995. - Vol. 34(20). - P. 4935-4936.
156. Can, M.M. A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), using ferromagnetic resonance / M.M. Can, M. Coşkun, T. Firat // J. Alloys Comp. - 2012. - Vol. 542(25). - P. 241-247.
157. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Межуева Л.В., Филяк М.М. Способ получения маггемита // Патент России № 2732298 С1. 2020.
158. Структурно-морфологические особенности монтмориллонита, обработанного высокочастотным микроволновым полем / А.Г. Четверикова и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2019. - №3. - С. 5-12.
159. Киселев, А.Б. Структурные эффекты в воде между пластинами слюды / А.Б. Киселев, В.А. Лиопо, М.С. Мецик // Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. – 1972. - М.: Наука. – С. 194-196.
160. Фетисов, Г.В. Синхронное излучение. Методы исследования структуры веществ / Г.В. Фетисов. – М.: Физматлит, 2007. – С. 672.
161. Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry: From Fundamentals to Manufacturing / H.J. Kitchen et. al. // Chemical Reviews. – 2013. - 114(2). – P. 1170–1206.
162. Малыхин, Д.Г. Расчёт рентгеновской дифракции от поля искажений краевых дислокаций / Д.Г. Малыхин, В.В. Корнеева, М.П. Старолат // Вісник харківського університету. – 2009. - №845. - Вып. 1(41). - С. 77-81.
163. Глыбин, В.И. Расчет потенциала сил изображения для контакта, содержащего диэлектрическую прослойку / В.И. Глыбин // Укр. физ. Журнал. – 1971. – Т. 16(8). - С. 1382-1386.
164. Сумерский, И.В. Исследование технического гидролизного лигнина и гуминоподобных веществ: дис. ... канд. хим. наук: 05.21.03 / Сумерский Иван Викторович. - Санкт-Петербург. - 2010.
165. **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.
166. Зайнуллина, В.М. Особенности образования кислородных дефектов в феррате $\text{SrFeO}_{2.5}$ со структурой браунмиллерита / В.М. Зайнуллина, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников // ФТТ. – 2002. - Т. 44. - № 11. - С. 1970-1973.
167. Особенности реальной структуры псевдобемитов: нарушения структуры и упаковки слоев, связанные с кристаллизованной водой / Шефер К.И. и др. // Журнал структурной химии. – 2010. - Т.51. - №1. - С. 137-147.
168. Бобкова, Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н.М. Бобкова - Минск: «Вышэйшая школа», 2007. – 301 с.

169. Mechanism of the hydrogen transfer from the OH group to oxygen-centered radicals: proton-coupled electron-transfer versus radical hydrogen abstraction / S. Olivella et. al. // *Chemistry A European Journal*. – 2004. - Vol. 10. - Issue 14. - P. 3404-3410.
170. Little, E.J. A complete table of electronegativities / E.J. Little, M.M. Jones // *Journal of Chemical Education*. – 1960. - Vol. 37(5). - P. 231-233.
171. Полевая десорбция воды с поверхности кремнезема с строение его гидратного покрова / Ю.И. Горлов и др. // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 1980. – Т. 16. - № 2. - С. 202-206.
172. Взаимодействие кластера Fe_3O_4 с моногидратами гидроксид-, гидроксид-ионов и молекулами воды / И.В. Юрова и др. // *Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология*. – 2008. - Т. 51. - № 5. - С. 37-40.
173. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И. Михеев. – М.: Гос. научно-техн. изд-во лит. по геологии и охране недр, 1957. – 868 с.
174. Mulla, D. J. The molecular dynamics, specific surface area, crystal composition, and swelling of clay-water systems / D. J. Mulla. Ph.D. Thesis. Purdue University. - 1983. – P. 1.
175. Lear, P.R. Effects of iron oxidation state on the specific surface area of nontronite / P.R. Lear, J.W. Stucki // *Clays Clay Miner.* - 1989. - Vol. 37(6). - P. 547-552.
176. The impact of structural Fe (III) reduction by bacteria on the surface chemistry of smectite clay minerals / J.E. Kostka et. al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 1999. – Vol. 63(22). - P. 3705–3713.
177. Quezada, G.R. Ab initio calculations of partial charges at kaolinite edge sites and molecular dynamics simulations of cation adsorption in saline solutions at and above the pH of zero charge / G.R. Quezada, R.E. Rozas, P.G. Toledo // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. - Vol. 123. - P. 22971–22980.
178. Mercier, P.H.J. Kaolin polytypes revisited ab initio / P.H.J. Mercier, Y.L. Page // *Acta Crystallographica*. – 2008. - Vol. B64. - P. 131–143.
179. All-atom ab initio energy minimization of the kaolinite crystal structure / J.D. Hobbs et. al. // *American Mineralogist*. – 1997. - Vol. 82. - P. 657–662.
180. Каспржицкий, А.С. Моделирование ab initio электронной структуры слоистых алюмосиликатов / А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, В.А. Явна // *Инженерный вестник Дона*. – 2013. - № 3. – С. 1-11.
181. Исследование электрических свойств глинистых алюмосиликатов методами электрических измерений / Д.В. Ольховатов и др. // *Инженерный вестник Дона*. – 2018. - № 4. – С. 1-17.
182. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review B*. - 1964. - Vol. 136. - № 3B. - P. B864–B871.
183. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Physical Review A*. – 1965. - Vol. 140. - № 4A. - P. A1133–A1138.

184. Resta, R. Theory of the electric polarization in crystals / R. Resta // *Ferroelectrics*. – 1992. - Vol. 136. - P. 51–55.
185. King-Smith, R.D. Theory of polarization of crystalline solids / R.D. King-Smith, D. Vanderbilt // *Physical Review B*. – 1993. - Vol. 47. - № 3. - P. 1651–1654.
186. Gonze, X. Density-polarization functional theory of the response of a periodic insulating solid to an electric field / X. Gonze, Ph. Ghosez, R.W. Godby // *Physical Review Letters*. – 1995. - Vol. 74. - №. 20. - P. 4035–4038.
187. Gonze, X. Density-functional theory of polar insulators / X. Gonze, Ph. Ghosez, R.W. Godby // *Physical Review Letters*. – 1997. - Vol. 78. - №2. - P. 294-297.
188. 3D electromagnetic field simulation in microwave ovens: a tool to control thermal runaway / T. Santos et. al. // Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference. – 2010. – 5 p.
189. Umetsu, K. Designing of microwave applicators by electromagnetic wave analysis / K. Umetsu, Y. Tomizawa // *Nippon Steel Technical Report*. – 2004. - № 89. – P. 74-79.
190. Simulating the electromagnetic field in microwave ovens / J Monteiro et. al. // *SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC 2011)*. – 2011. – P. 493-497.
191. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO / P. Giannozzi et. al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. - Vol. 29. - № 46. - P. 465901.
192. Rossetti, G.A. Inherent nanoscale structural instabilities near morphotropic boundaries in ferroelectric solid solutions / G.A. Rossetti, A.G. Khachatryan // *Applied Physics Letters*. - 2007. – Vol. 91(7). - P. 072909.
193. Magnetoelectric coupling and electric control of magnetization in ferromagnet/ferroelectric/normal-metal superlattices / T. Cai et. al. // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80(14). – P. 140415.
194. **Макаров, В.Н.** К вопросу о расчете критерия подобия Кме ферромагнитных и сегнетоэлектрических свойств кристаллов / // *Вестник Кыргызско-Российского Славянского Университета*. – 2016. – Т.16(1). - С. 63-65.
195. **Макаров, В.Н.** Расчет математического критерия подобия для базовых ферромагнетиков и сегнетоэлектриков / В.Н. Макаров, О.Н. Каныгина // *VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи: сб. конкурсных докладов*. – 2016. – С. 28-30.
196. **Макаров, В.Н.** Анализ доминирующих свойств сегнетоэлектриков и ферромагнетиков по значениям критерия подобия / **В.Н. Макаров**, О.Н. Каныгина, В.В. Гуньков // *VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи: сб. тр.* – 2016. – С. 587-588.

Приложение 1

Кристаллическая структура двухвалентного оксида железа (FeO), оксида магния (MgO) и оксида кальция (CaO) задается с помощью *трех* структурного матриц местоположения частиц и *трех* матриц электрических зарядов. Их Поэлементное умножение дает следующий результат:

$$M_1 \circ C_1 = \begin{pmatrix} 2 & -2 & 2 \\ -2 & 2 & -2 \\ 2 & -2 & 2 \end{pmatrix}; M_2 \circ C_2 = \begin{pmatrix} -2 & 2 & -2 \\ 2 & -2 & 2 \\ -2 & 2 & -2 \end{pmatrix}; M_3 \circ C_3 = M_1 \circ C_1.$$

Кристаллическая структура оксида калия (K₂O) и оксида натрия (Na₂O) задается с помощью *пяти* структурных матриц местоположения частиц и *пяти* матриц электрических зарядов. Их Поэлементное умножение дает следующий результат:

$$M_1 \circ C_1 = \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}; M_2 \circ C_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; M_3 \circ C_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$M_4 \circ C_4 = M_2 \circ C_2;$$

$$M_5 \circ C_5 = M_1 \circ C_1.$$

Кристаллическая структура оксида титана (TiO₂) задается с помощью *пяти* структурных матриц местоположения частиц и *пяти* матриц электрических зарядов. Их Поэлементное умножение дает следующий результат:

$$M_1 \circ C_1 = \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}; M_2 \circ C_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; M_3 \circ C_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 0 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$M_4 \circ C_4 = M_2 \circ C_2;$$

$$M_5 \circ C_5 = M_1 \circ C_1.$$

Кристаллическая структура трехвалентного оксида алюминия (Al₂O₃) и оксида железа со структурой гематита (γ-Fe₂O₃) задается с помощью *девяти* структурных матриц местоположения частиц и *девяти* матриц электрических зарядов. Их Поэлементное умножение дает следующий результат:

$$M_9 \circ C_9 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Кристаллическая структура трехвалентного оксида кремния (SiO_2) со структурой кристобалита задается с помощью **девяти** структурных матриц местоположения частиц и **девяти** матриц электрических зарядов. Их поэлементное умножение дает следующий результат:

$$\begin{aligned} M_1 \circ C_1 &= \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}; M_2 \circ C_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\ M_3 \circ C_3 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; M_4 \circ C_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\ M_5 \circ C_5 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; M_6 \circ C_6 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \end{aligned}$$

$$M_7 \circ C_7 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \end{pmatrix}; M_8 \circ C_8 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$M_9 \circ C_9 = M_1 \circ C_1.$$

Приложение 2

Интерфейс программы для ЭВМ «Расчет постоянной Маделунга для кубических и тетрагональных сингоний» (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2020611518) приведен на рис. 1.а.

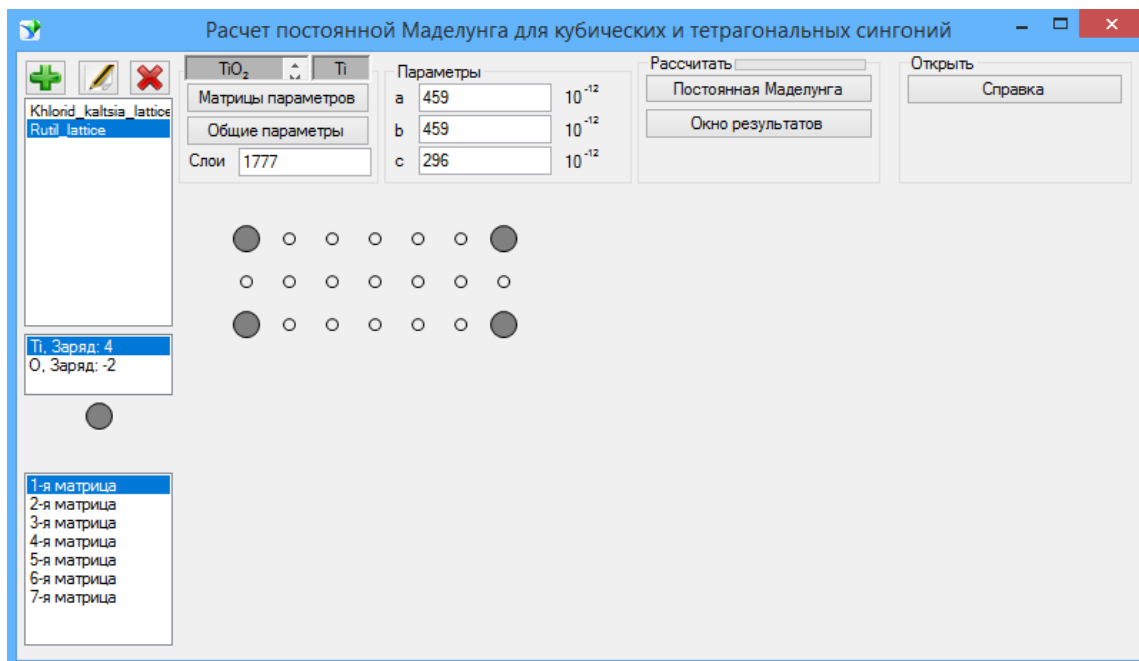


Рис. 1.а. Интерфейс программы для ЭВМ «Расчет постоянной Маделунга для кубических и тетрагональных сингоний»

Основная форма программного продукта состоит из пяти блоков. Первый блок (рис. 1.б), находящийся в левой части главной формы, позволяет создавать, выбирать, редактировать кристаллические структуры и частицы, из которых они состоят.

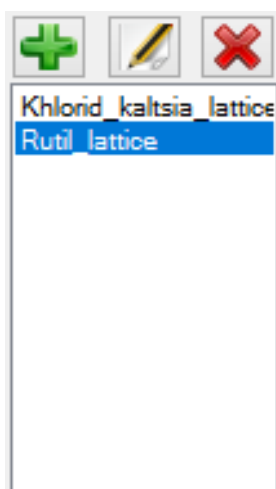


Рис. 1.б. Первый блок программного продукта

Во втором блоке (рисунок 1.с) отображаются наименование кристаллической структуры, с которой работает пользователь, и частица, относительно которой

производятся вычисления. Управляющие кнопки «Матрицы параметров», «Общие параметры» позволяют просмотреть матрицы компактного описания кристаллической структуры и изменить коэффициент перевода величины межъядерного расстояния конкретной кристаллической структуры к значению длины ребра элементарного куба. В редактируемом поле ввода «Слои» задается количество базовых кристаллических структур L , для которых производятся расчеты.

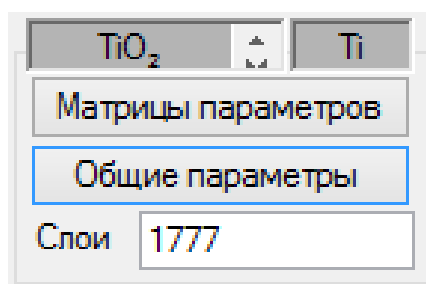


Рис. 1.с. Второй блок программного продукта

Третий блок (рис. 1.d) содержит редактируемые поля «а», «b», «с» в которых задаются значения элементарной ячейки с кубической или тетрагональной сингонией (a, b, c, соответственно) в пикометрах (10^{-12} м). Значение вводимое в редактируемое поле округлять до целых.

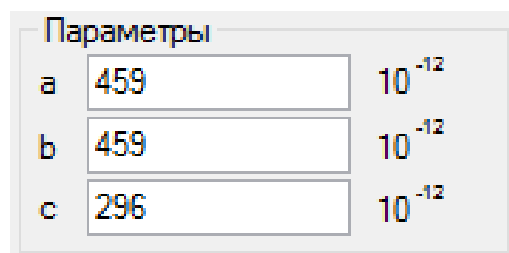


Рис. 1.d. Третий блок программного продукта

Четвертый блок (рис. 1.e) содержит управляющие кнопки «Постоянная Маделунга» и «Окно результатов». Кнопка «Постоянная Маделунга» запускает расчет постоянной Маделунга. Кнопка «Окно результатов» открывает результаты расчетов постоянной Маделунга.

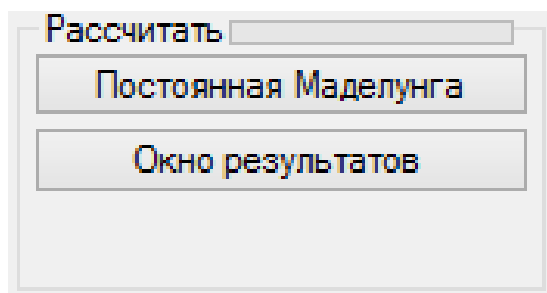


Рис. 1.e. Четвертый блок программного продукта

Пятый блок (рис. 1.f), находящийся в правой части главной формы предназначен для вывода справки пользования данным программным продуктом с помощью управляющей кнопки «Помощь».

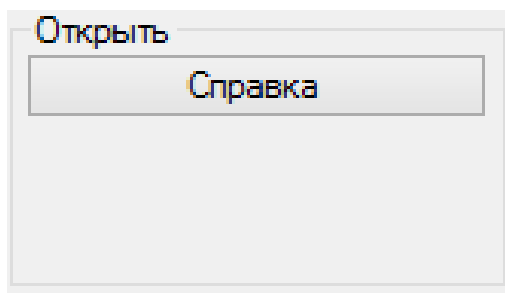


Рис. 1.f. Пятый блок программного продукта

Рассмотрим стандартный пошаговый пример расчета постоянной Маделунга в программном продукте «Расчет постоянной Маделунга для кубических и тетрагональных сингоний».

Управляющая кнопка «+» главного окна программы открывает форму создания новой кристаллической структуры, которая состоит из двух частей: области установки параметров кристаллической структуры и области создания частиц с заданными характеристиками. В редактируемое поле «Наименование» вводится произвольное название кристаллической структуры. Например, «Rutil_lattice», в поле «Хим.формула» указывается формула рассматриваемого соединения (для нашего примера «TiO₂»). «Коэффициент расстояний» устанавливает коэффициент перевода величины межъядерного расстояния конкретной кристаллической структуры для TiO₂ равен 0,57735 (таблица 2.8). Формирование матриц компактного описания кристаллической структуры является довольно сложной процедурой, поэтому в программе используется алгоритм перехода от координатной к матричной модели. То есть пользователь вводит информацию об элементарной ячейке, а программа автоматически преобразует ее к матрицам компактного описания. Элементарная ячейка оксида титана может быть описана 7-ю матрицами размерностью 7 на 3. Для завершения описания кристаллической структуры остается задать параметры частиц: Ti, заряд = 4, размер частицы = (например) 2, цвет = (например) серый; частиц: O, заряд = -2, размер частицы = (например) 3, цвет = (например) красный (рис. 2).

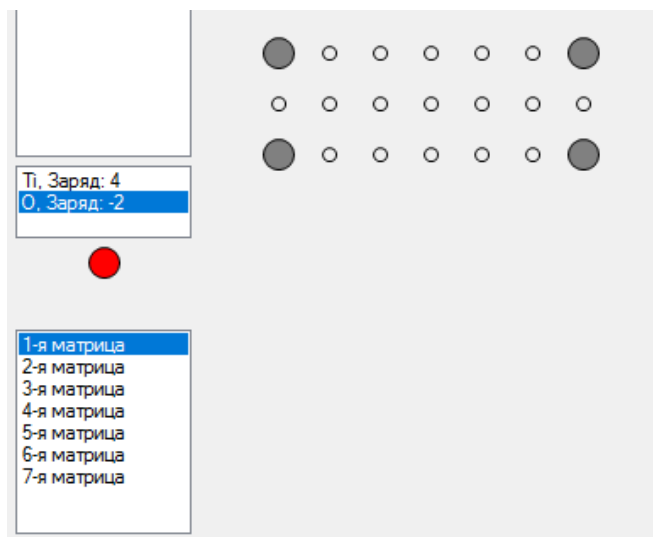


Рис. 2. Формирование матриц

Поле ввода «Размер частицы при графическом отображении» не имеет никакого отношения к физическому размеру частицы, он лишь показывает отношение диаметра частиц друг к другу при визуализации и введен для удобства пользователей. Управляющая кнопка «Установить исходной частицей» позволяет выбирать частицу, относительно которой производятся вычисления параметров кристаллической структуры, что является актуальным при расчете постоянной Маделунга сложных решеток. Для добавления кристаллической структуры в базу данных нужно воспользоваться кнопкой «Создать». Новая кристаллическая структура создана. Задаем расположение частиц в пространстве элементарной ячейки, что делается с помощью установки их в пустых узлах, при помощи кликов компьютерной мыши и выбора нужной частицы.

Для вычисления структурных параметров TiO_2 необходимо в поля «а», «b», «с» установить значения параметров элементарной ячейки в пикометрах (рис. 3.d). В поле «Слои» установить количество базовых кристаллических структур, учтенных при расчетах. Обратите внимание, что для элементарной решетки с тетрагональной сингонией одно из значений параметров элементарной ячейки отличен от двух одинаковых значений. Также, для элементарной решетки с тетрагональной сингонией количество слоев рассчитывается автоматически.

Запускает расчет кнопка «Постоянная Маделунга». После расчета, автоматически откроется окно «Результаты расчетов». Вычисленное значение постоянной Маделунга в окне «Результаты расчетов» приводится в форме, показанным на рис. 3:

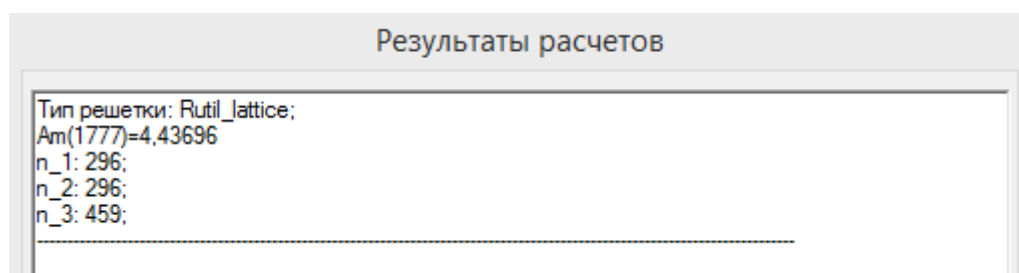


Рис. 3. Результаты расчетов

Здесь, 1777 – число базовых кристаллических структур (в программе оно равно размерности большого куба);

4,43696 – значение постоянной Маделунга;

n_1 – количество элементарных ячеек к большому кубе в направлении a;

n_2 – количество элементарных ячеек к большому кубе в направлении b;

n_3 – количество элементарных ячеек к большому кубе в направлении c.

В окне «Результаты расчетов» кнопка «Заккрыть» закрывает данное окно и сохраняет результаты, которые можно заново посмотреть, нажав кнопку «Окно результатов». Кнопка «Очистить» удаляет результаты расчетов в окне «Результаты расчетов». Управляющая кнопка «Карандаш» главного окна программы автоматически открывает окно «Изменить решетку». В данном окне с помощью поля «Новое наименование» можно изменить название решетки. Кнопка «Отменить» закрывает окно «Изменить решетку» не сохраняя проделанные операции. Управляющая кнопка «X» главного окна программы удаляет элементарную ячейку.

Приложение 3

Ионы внутри кислородных октаэдров отличны друг от друга.

$$\sum U^{(1)}_{Fe,Al,Si}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 1960,505 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(2)}_{Fe,Al,Si}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2000,689 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(3)}_{Fe,Al,Si}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 1966,216 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(4)}_{Fe,Al,Si}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 1994,467 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(5)}_{Fe,Al,Si}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 1961,013 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(6)}_{Fe,Al,Si}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 1966,727 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(7)}_{Fe,Al,Si}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2000,181 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(1)}_{Fe,Al,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2206,987 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(2)}_{Fe,Al,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2247,171 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(3)}_{Fe,Al,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2212,701 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(4)}_{Fe,Al,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2240,949 \text{ кДж / моль}$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Al,Al}^{(5)}(003) &= \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2207,495 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Al,Al}^{(6)}(003) &= \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2213,209 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Al,Al}^{(7)}(003) &= \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2246,663 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

Ионы внутри кислородных октаэдров и тетраэдров отличны друг от друга.

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Al,Si,Al}^{(1.1)}(003) &= \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2079,396 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Al,Si,Al}^{(1.2)}(003) &= \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2119,581 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Al,Si,Al}^{(1.3)}(003) &= \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2085,111 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Al,Si,Al}^{(1.4)}(003) &= \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2113,358 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Al,Si,Al}^{(1.5)}(003) &= \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2079,904 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Al,Si,Al}^{(1.6)}(003) &= \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2085,619 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Al,Si,Al}^{(1.7)}(003) &= \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2119,073 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum U_{Fe,Al,Si,Al}^{(2.1)}(003) &= \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \\ &+ \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 1983,703 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

$$\sum U^{(2.2)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3, Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Al-O_4}(003) = 2023,888 \text{кДж / моль}$$

$$\sum U^{(2.3)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3, Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Al-O_4}(003) = 1989,418 \text{кДж / моль}$$

$$\sum U^{(2.4)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3, Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Al-O_4}(003) = 2017,665 \text{кДж / моль}$$

$$\sum U^{(2.5)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3, Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Al-O_4}(003) = 1984,211 \text{кДж / моль}$$

$$\sum U^{(2.6)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3, Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Al-O_4}(003) = 1989,926 \text{кДж / моль}$$

$$\sum U^{(2.7)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3, Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Al-O_4}(003) = 2023,380 \text{кДж / моль}$$

$$\sum U^{(3.1)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3, Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Si-O_4}(003) = 2056,198 \text{кДж / моль}$$

$$\sum U^{(3.2)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3, Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Si-O_4}(003) = 2096,382 \text{кДж / моль}$$

$$\sum U^{(3.3)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3, Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Si-O_4}(003) = 2061,912 \text{кДж / моль}$$

$$\sum U^{(3.4)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3, Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Si-O_4}(003) = 2090,160 \text{кДж / моль}$$

$$\sum U^{(3.5)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3, Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Si-O_4}(003) = 2056,706 \text{кДж / моль}$$

$$\sum U^{(3.6)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3, Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4, Al-O_4, Si-O_4}(003) = 2062,420 \text{кДж / моль}$$

$$\sum U^{(3.7)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Si-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2095,874 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(4.1)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2088,096 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(4.2)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2128,280 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(4.3)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2093,810 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(4.4)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2122,057 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(4.5)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2088,603 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(4.6)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2094,318 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(4.7)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2127,772 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(5.1)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2183,789 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(5.2)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2223,973 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(5.3)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2189,503 \text{ кДж / моль}$$

$$\sum U^{(5.4)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2217,750 \text{кДж} / \text{моль}$$

$$\sum U^{(5.5)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2184,296 \text{кДж} / \text{моль}$$

$$\sum U^{(5.6)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2190,011 \text{кДж} / \text{моль}$$

$$\sum U^{(5.7)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Al-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Si-O_4}(003) = 2223,465 \text{кДж} / \text{моль}$$

$$\sum U^{(6.1)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2111,294 \text{кДж} / \text{моль}$$

$$\sum U^{(6.2)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2151,478 \text{кДж} / \text{моль}$$

$$\sum U^{(6.3)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2117,008 \text{кДж} / \text{моль}$$

$$\sum U^{(6.4)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2145,256 \text{кДж} / \text{моль}$$

$$\sum U^{(6.5)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Fe-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2111,802 \text{кДж} / \text{моль}$$

$$\sum U^{(6.6)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Al-OH_1}(003) + \sum U_{Fe-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Fe-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2117,516 \text{кДж} / \text{моль}$$

$$\sum U^{(6.7)}_{Fe,Al,Si,Al}(003) = \sum U_{Fe-OH_1}(003) + \sum U_{Al-OH_2}(003) + 2 \cdot \sum U_{Al-O_1}(003) + \\ + \sum U_{Al-O_2}(003) + 3 \cdot \sum U_{Al-O_3,Si-O_3}(003) + \sum U_{Fe-O_4,Al-O_4,Al-O_4}(003) = 2150,970 \text{кДж} / \text{моль}$$