

## МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛА СЛЮДЫ – МУСКОВИТ

Н.В.Бразовская, В.Е.Бразовский, В.С.Троицкий

Алтайский государственный технический университет им.И.И.Ползунова

**Аннотация.** На основе известных потенциалов межмолекулярного взаимодействия рассчитана структура кристалла слюды-мусковит. Найдены отклонения положений атомов от идеальной структуры, соответствующие структуре реального кристалла.

### Введение

Гетерогенные процессы, протекающие на поверхности твердого тела или на разделе фаз вещества, многообразны. Все более расширяющееся их применение в различных областях промышленности (например, в разделении веществ, изотопов, сверхтонкой очистке) и перспективность разработок на их основе новых прогрессивных технологий вызывают к ним пристальное внимание исследователей [1]. Еще большие возможности гетерогенных методов селекции открываются при использовании лазерного излучения. При воздействии на многокомпонентную гетерогенную систему излучением лазера гетерогенные процессы резонансных компонентов, такие, как испарение, конденсация, поверхностная диффузия молекул, осаждение молекул на поверхность и т.п. могут отличаться от аналогичных нерезонансных.

В ряде экспериментов использовались пористые мембраны на основе слюды-мусковит. Слюда мусковит – сложный моносилкат с химической формулой  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  [2–5]. Кристаллическая структура громоздка и сложна (Число формульных единиц, приходящихся на одну элементарную ячейку:  $Z=4$ ). При одном и том же химическом составе существует целый ряд структурных форм, образуются многочисленные полиморфы. Кроме того, для семейства слюд характерны различного рода замещения и включения [6–8]. По этой причине установленные экспериментальными методами параметры элементарной ячейки, ее симметрия, конфигурация атомов, структура не совпадают для различных образцов. В настоящее время в литературе при описании структуры слюд вводится ряд допущений, способствующих получению наиболее простой для понимания и изучения

структуры. Наиболее важные из них, это: 1) представление структуры в виде ряда слоев, в основе которых лежит идеальная гексагональная сетка, 2) устранение различий между алюмо- и кремнекислородными тетраэдрами, 3) объединение плоскостей гидроксил-ионов и атомов кислорода из вершин тетраэдров, 4) использование простых наложений и сдвигов слоев, отвечающих соотношением симметрии. В то же время отмечается, что в действительности структура слюд имеет существенные отличия от описанной, что подтверждается экспериментальными исследованиями [9, 10]. Похожим образом, обстоят дела и с данными о межатомном взаимодействии внутри кристалла, их описание ограничивается предположениями о типе химической связи [11].

Таким образом, в настоящий момент нет сведений о точном пространственном расположении атомов в кристаллической структуре слюды мусковит и полного описания межатомного взаимодействия внутри кристалла. Это обстоятельство затрудняет моделирование процессов порообразования, которое необходимо для объяснения таких явлений как фотоконденсация, светоиндуцированный дрейф молекул по поверхности твердых тел и мелкопористых структур.

Настоящая работа посвящена разработке и построению модели кристалла слюды мусковит. За основу при построении модели берутся известные парные потенциалы межатомного взаимодействия и описываемая в литературе идеальная кристаллическая структура слюд. Минимизация энергии кристалла производится варьированием пространственных положений атомов и компонентов векторов трансляций элементарной ячейки.

Статья состоит из двух частей. Первая часть – общее описание слюды мусковит, ее состава, структуры, межатомного взаимодействия, обнаруженных отличий реальных кристаллов от используемой «идеальной» структуры. Вторая часть – описание общих принципов, заложенных в модель, потенциалов межатомного

взаимодействия, применяемых алгоритмов расчета, процесса построения модели и полученных результатов.

В заключении проводится анализ полученных результатов, сравнение их с данными экспериментальных исследований, обсуждаются достоинства и недостатки модели.

### 1. Описание слюды мусковит

Химическая формула:  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  ([4], стр.250)

#### 1.1 Структура

Как известно, элементарная ячейка кристалла может быть выбрана произвольным образом. Пригоден любой способ построения, приводящий к образованию ячеек, характеризующихся расположением соответственных точек по вершинам и не содержащих других таких точек внутри ячеек. Образованные таким образом элементарные ячейки сходны в том отношении, что содержат образец рисунка и имеют один и тот же объем.

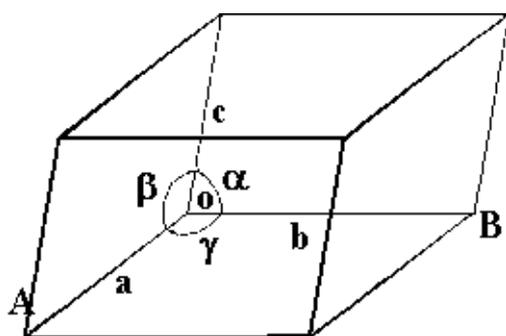


Рис. 1.1. Элементарная ячейка

Элементарная ячейка полностью характеризуется длинами ее ребер *a*, *b* и *c* и углами α, β, γ, заключенными между ними (Рис. 1.1).

Основу структуры слюды составляет гексагональная сетка из связанных между собой кремнекислородных тетраэдров (Рис. 1.2). Часть кремния замещается алюминием. Рассматривая структуру, целесообразно объединить алюминий с кремнием, считая, что оба эти элемента вместе с кислородом образуют основу структуры.

Гексагональные сетки из тетраэдров прижимают друг к другу таким образом, что вершины тетраэдров двух сеток обращены внутрь образованного в результате этого наложения двойного слоя. Атомы кислорода, находящиеся

в вершинах тетраэдров и группы гидроксила, расположенные между слоями связываются с атомами Al. Благодаря такому размещению межслоевых катионов мы получаем двойной прочно связанный силикатный слой, обе внешние поверхности которого представлены основаниями тетраэдров. Структура слюды представляет собой определенную последовательность подобных двойных силикатных слоев, между которыми размещаются атомы калия.

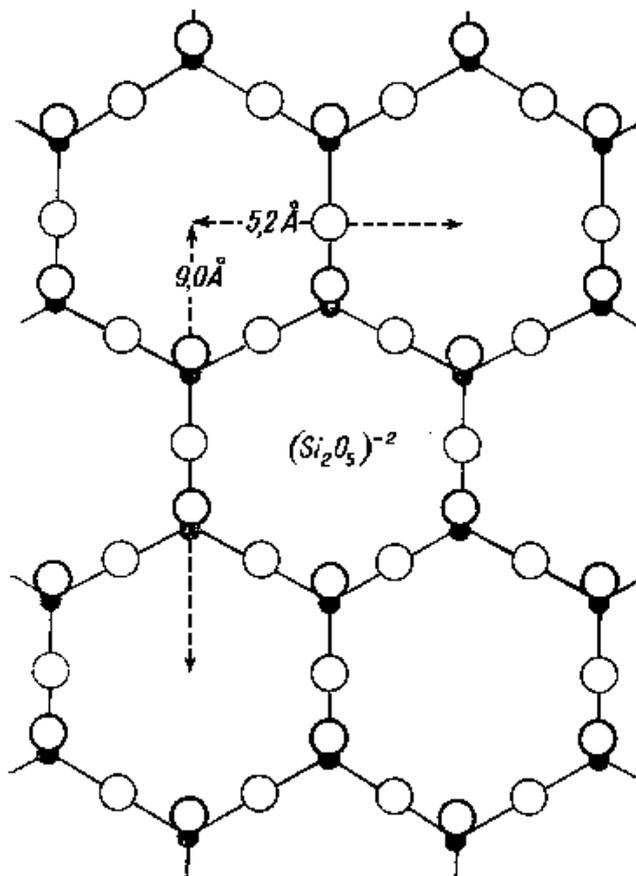


Рис. 1.2. Кремнекислородный слой гексагонального типа ([4], стр.170)

Двойной силикатный слой детально изображен на рисунке 1.4. Длины осей *a* и *b* определяются размерами гексагональной сетки и показаны на рисунке пунктирными линиями. Грань *ab* центрирована. Внутри каждого гексагонального кольца имеется пространство, ограниченное атомами кислорода, находящимися в вершинах тетраэдров. В это пространство входят группы гидроксила. Атомы кислорода, расположенные в вершинах тетраэдров, направленных внутрь двойного слоя, и гидроксилы образуют вместе плотно упакованный слой, в котором все атомы находятся в вершинах рав-

носторонних треугольников. Этот плотно упакованный слой примыкает к аналогичной противоположной гексагональной тетраэдрической сетке, при этом каждый атом одного силикатного слоя покоится на трех атомах противоположного силикатного слоя.

При подобном наложении двух силикатных слоев между ними образуются полости, пригодные для размещения атомов Al, которые оказываются в шестерной координации. Для структуры мусковита характерно расположение атомов алюминия в двух третях показанных на рисунке положений. Противоположные силикатные слои смещены относительно друг друга.

На рисунке 1.3 изображена проекция пространственной решетки на плоскость (010). В этой проекции могут быть выбраны две различные элементарные ячейки: либо ADCB, либо ACEB. Предпочтение отдано ADCB. Обычно АВ выбирается как ось **a**, а AD — как ось **c**.

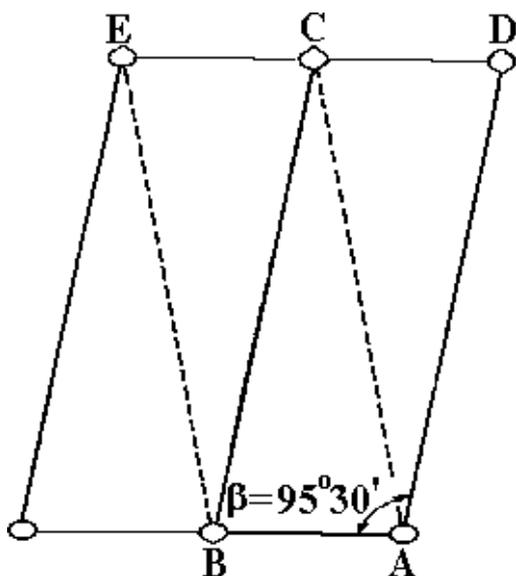


Рис. 1.3. Различные пути выбора осей **a** и **c** в минералах группы слюд ([4], стр.250)

Мусковит характеризуется следующими параметрами элементарной ячейки:

$$C_{2h}^6 = C2/c$$

$$Z = 4$$

$$a = 5.19 \text{ \AA}$$

$$b = 9.00 \text{ \AA}$$

$$c = 20.10 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 95^\circ 11'$$

$$\gamma = 90^\circ$$

[4], стр. 250.

$$C_{2h}^6 = C2/c$$

$$Z = 4$$

$$a = 5.19 \text{ \AA}$$

$$b = 9.04 \text{ \AA}$$

$$c = 20.08 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 95^\circ 30'$$

$$\gamma = 90^\circ$$

[3], стр. 20.

$$C_{2h}^6 = C2/c$$

$$Z = 4$$

$$a = 5.18 \text{ \AA}$$

$$b = 9.02 \text{ \AA}$$

$$c = 20.04 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 95^\circ 30'$$

$$\gamma = 90^\circ$$

[2], стр. 425.

Имеется небольшое отличие в параметрах ячейки у различных авторов.

На рисунке 1.5(a) показана вся элементарная ячейка мусковита в проекции на плоскость, перпендикулярную оси **a**. Длинная ось **c** составляет с плоскостью рисунка угол примерно 5°. Основания тетраэдров располагаются симметрично, как зеркальные отображения один другого, относительно центральной плоскости. При этом два размещающихся друг над другом гексагональных кольца образуют большую полость, которую занимает атом К, находящийся в двенадцатикратной координации. Подобный мотив расположения атомов повторяется в структуре мусковита через каждый слой. На рисунке 1.6 представлено схематическое изображение структуры слюды.

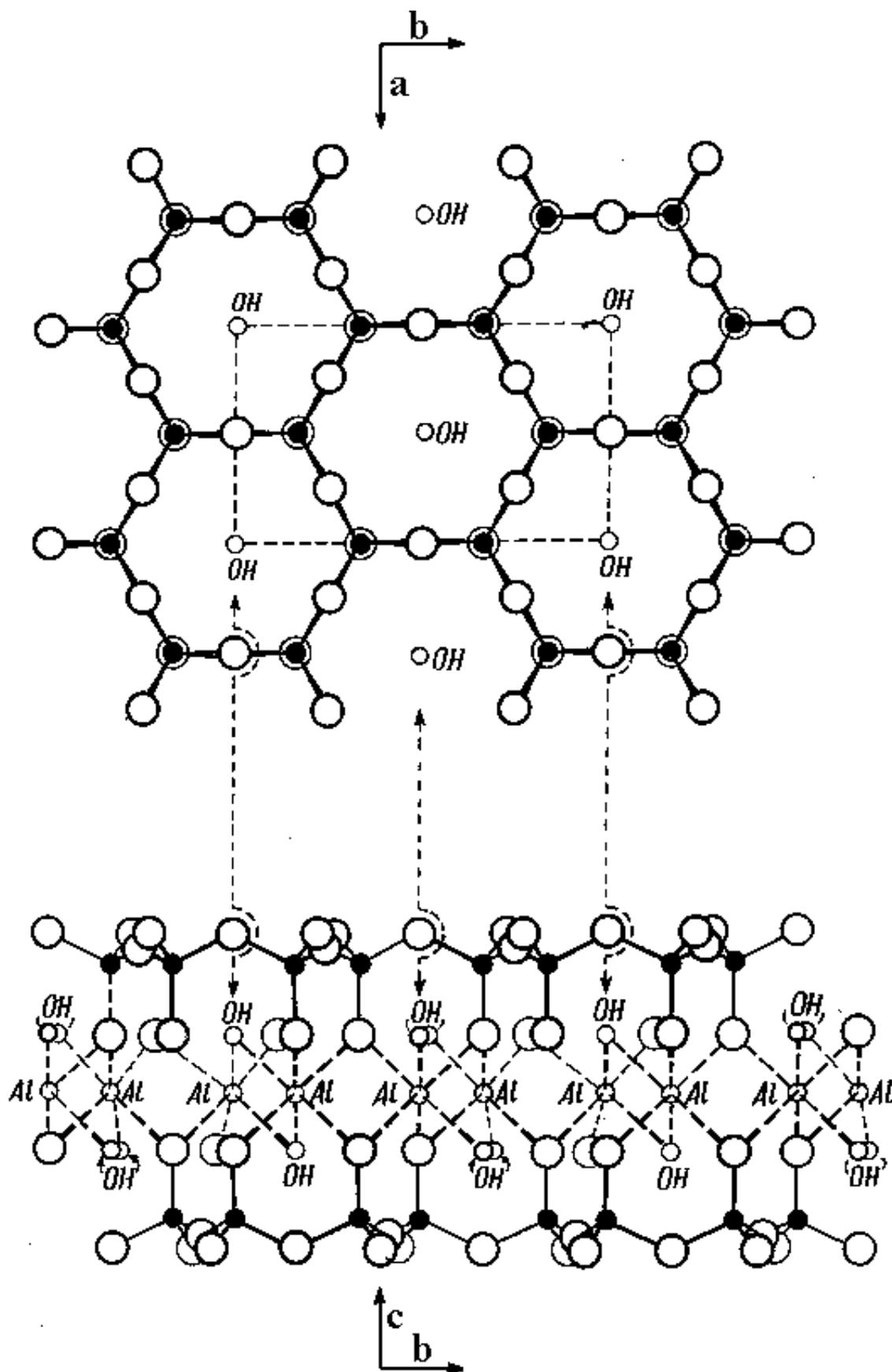


Рис. 1.4. Фрагменты структуры слюды ([4], стр.249)

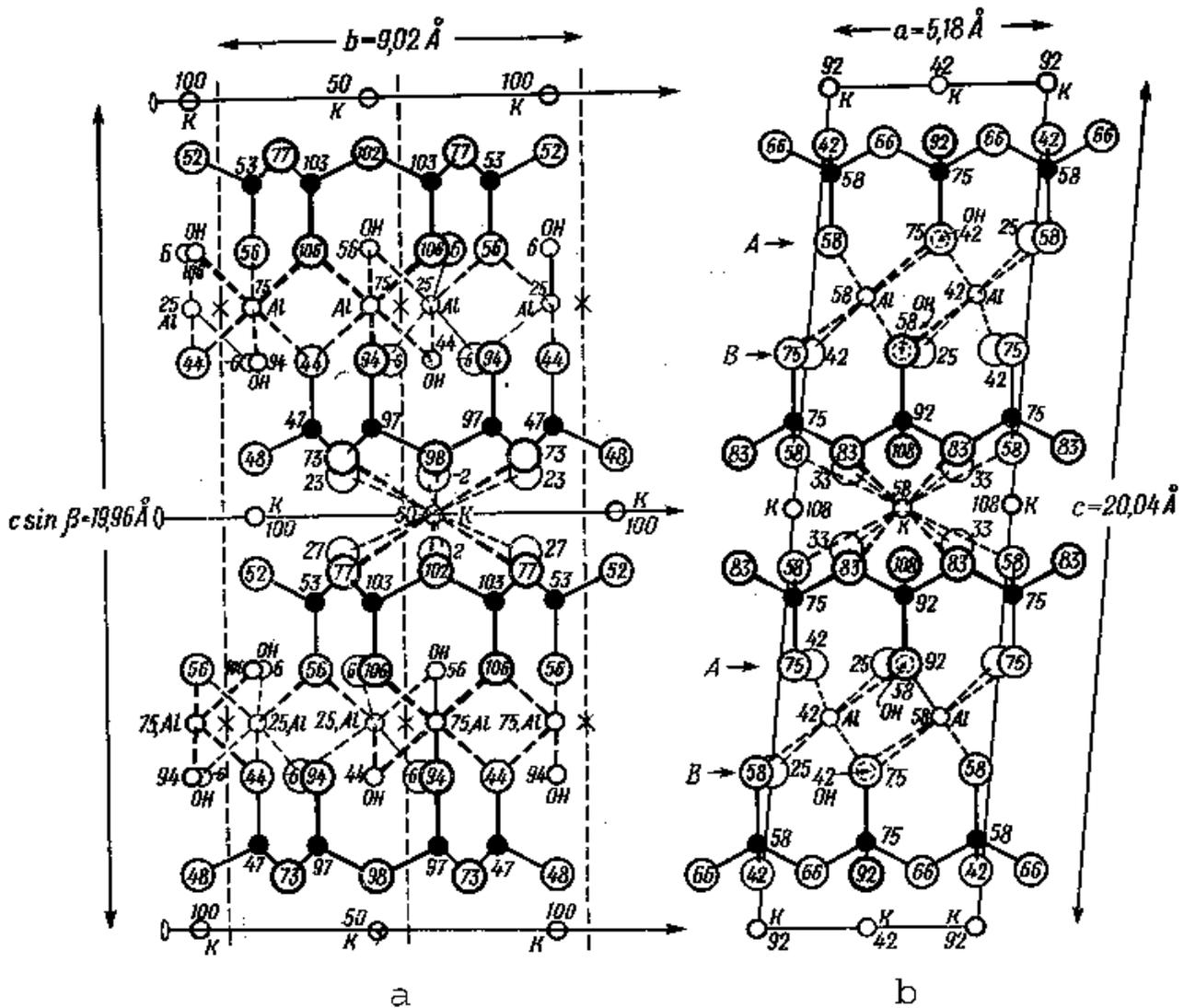


Рисунок 1.5 -Структура мусковита ([4], стр. 251)

### 1.2 Симметрия мусковита.

На рисунке 1.5(b) показана проекция структуры мусковита на грань (010). Так как каждый атом плотно упакованного слоя А покоится на трех атомах следующего слоя В, то в структуре наблюдается некоторое зигзагообразное смещение тетраэдрических сеток, что хорошо видно на рисунке. Это смещение повторяется и в следующем двойном слое, и именно оно определяет моноклинный угол слюд. Общее смещение в направлении оси **a** от основания до верхней грани ячейки составляет одну треть периода **a**. Отсюда моноклинный угол должен быть равен:

$$\cos\beta = -\frac{a/3}{c} = -\frac{1.72}{20.04} = -0.0856$$

$$\beta = 94^{\circ}55'$$

([4], стр.251) Эта величина весьма близка к экспериментально полученному значению угла, равному  $95^{\circ}11'$ . Исследования Радословича показали, что на величину моноклинного угла оказывает также влияние смещение атомов калия из геометрических центров пустот, образуемых атомами кислорода.

На рис. 1.7 приведена фотография модели структуры мусковита, рассматриваемой в направлении оси  $\beta$ . Элементарная ячейка выделена светлой лентой. Некоторые элементы симметрии структуры показаны на рисунке 1.5.

Так, через атомы К параллельно оси **b** проходят двойные поворотные оси. Пунктирными

линиями изображены плоскости скользящего отражения с трансляцией  $c/2$ . Центры симметрии, указанные звездочками, лежат посередине между двумя группами ОН. С первого взгляда кажется непонятным, почему симметрия слюды является только моноклинной, в то время как тетраэдрические сетки, лежащие в основе ее структуры, характеризуются совершенной гексагональной симметрией.

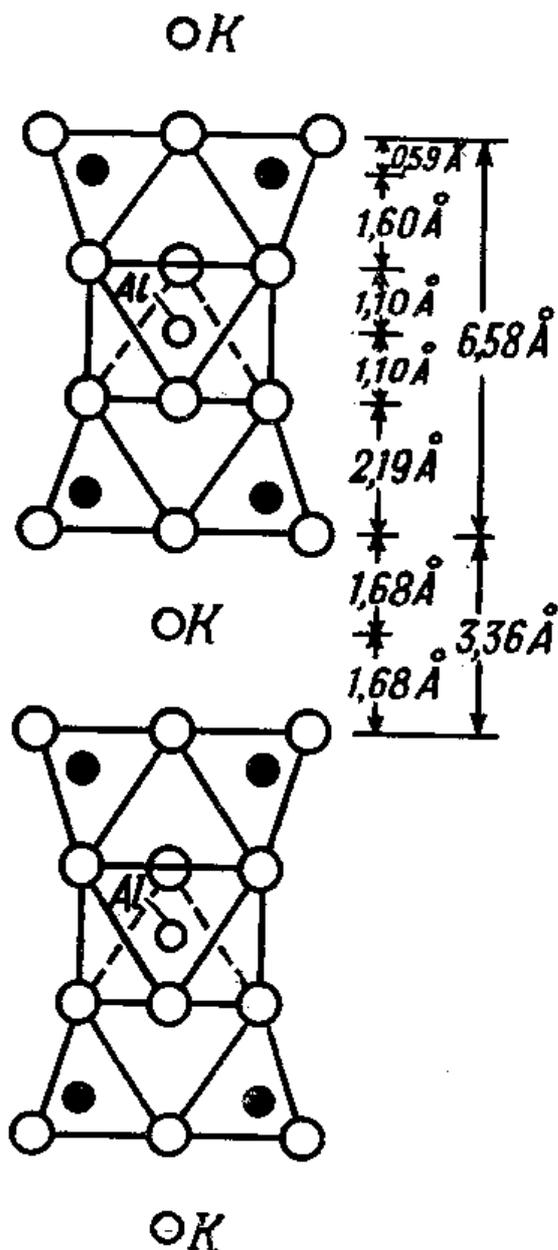


Рис. 1.6. Схематическое изображение структуры слюды ([2], стр.442)

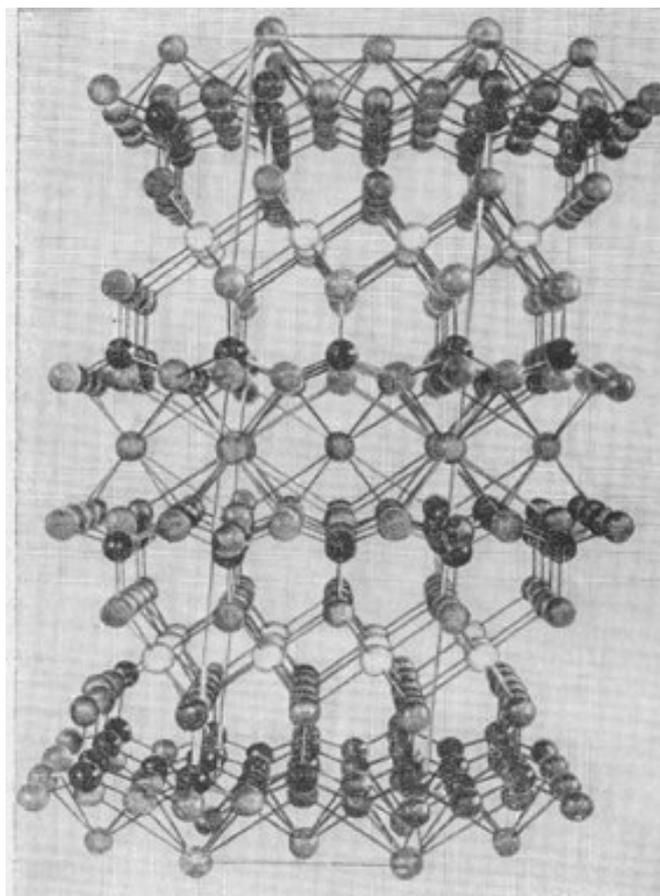


Рис. 1.7. Пространственная модель структуры мусковита; вид со стороны оси  $b$  ([4], стр.253)

Однако на рисунке 1.8 показано, что гексагональная симметрия отдельной сетки теряется при переходе к двойному силикатному слою, образованному двумя гексагональными сетками, связанными между собой атомами Al. Следует учесть, что линии, которыми на рисунке выделены шестиугольники, не изображают связи, а лишь соединяют вершины тетраэдров верхнего и нижнего слоя. Ионы гидроксила располагаются в центре каждого шестиугольника, однако благодаря плотнейшей упаковке атомов, осуществляемой при наложении двух тетраэдрических сеток, эти ионы в соседних слоях атомов не размещаются непосредственно один под другим. В результате истинная ось шестого порядка, присущая одной сетке, не может быть общей для пары сеток. Подобное смещение сеток снижает симметрию до моноклинной. Очевидно, при расколе слюды слои распадаются точно по плоскостям, в которых расположены атомы К.

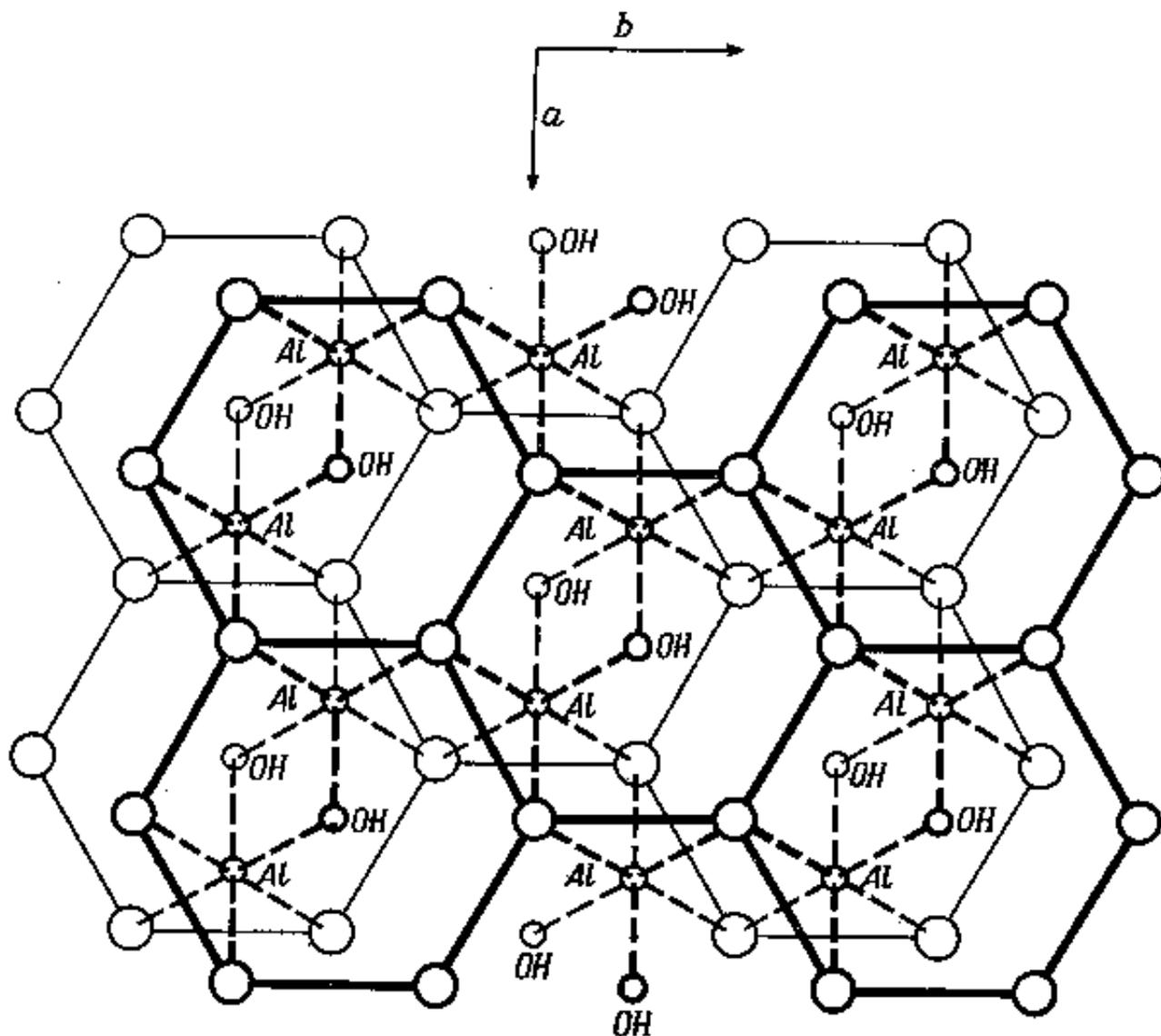


Рис. 1.8. Центральная часть двойного силикатного слоя структуры мусковита ([4], стр.252)

Известно, что последовательные двойные силикатные слои слюды связаны между собой плоскостью скользящего отражения, проходящей параллельно (010). В соответствии с этим ориентировка структуры относительно поверхности любой ступеньки характеризуется наклоном то по одну, то по другую сторону от плоскости симметрии.

Моген в 1927 г. показал, что в некоторых слюдах длина оси с составляет приблизительно 10 Å. Это вдвое меньше по сравнению со значением 20 Å, найденным для мусковита, и говорит о том, что в таких слюдах в направлении оси с каждый последующий двойной слой должен повторять предыдущий. Более поздние работы Хендрику и Джефферсона (Hendricks,

Jefferson, 1939) и Смита и Йодера (Smit, Yoder, 1956) позволили выявить несколько возможных способов упаковки двойных силикатных слоев и установить степень распространённости модификаций, отвечающих каждому из этих способов, в природе. Последние авторы предложили также удобный способ описания различного характера упаковки структурных слоев.

Как уже было отмечено, строение двойного силикатного слоя в структуре слюды таково, что гексагональные Si-O-кольца одного верхнего слоя не располагаются непосредственно над соответствующими кольцами нижнего слоя, а несколько смещены относительно них и величина этого «смещения» составляет  $a/3$ , или 1,7 Å. С другой стороны, гексагональные кольца,

ограничивающие с двух сторон слои катионов, таких, как  $K^+$ , размещаются точно один над другим, так как каждый катион лежит симметрично между этими кольцами. Другими словами, смещение в  $1,7 \text{ \AA}$  имеет место лишь в случае слоев из октаэдров, содержащих Al. Взаимоотношения слоев схематически представлены на рис. 1.9.

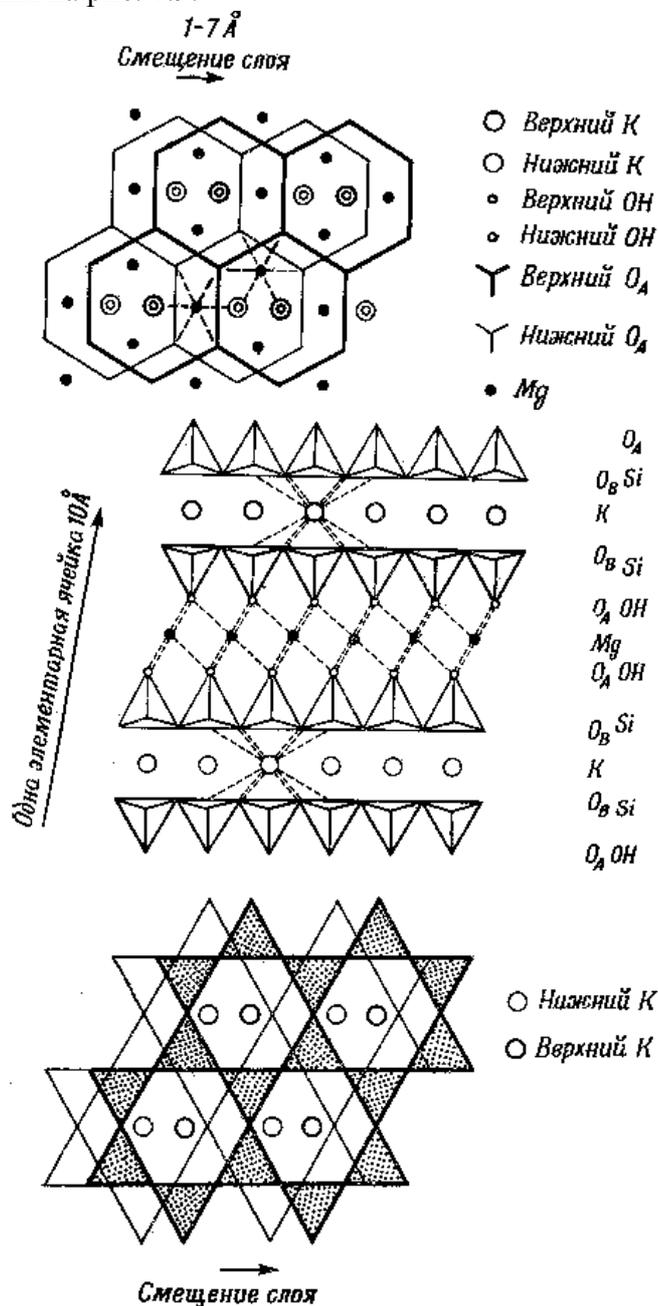


Рис. 1.9. Взаимоотношение слоев ([4], стр.257)

Так как кремнекислородные слои, размещающиеся по обеим сторонам слоев из атомов К, обладают гексагональной симметрией, два соседних двойных кремнекислородных слоя могут накладываться друг на друга таким обра-

зом, что направления смещений в этих слоях будут располагаться под углами  $0^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $240^\circ$  и  $300^\circ$ . Не все эти возможные комбинации являются независимыми, так как каждый двойной слой обладает плоскостью симметрии, однако сочетание комбинаций приводит к некоторому числу различных способов упаковки структурных слоев.

На рис. 1.10 изображены простейшие типы упаковки слоев, причем направления смещений в последовательных слоях показаны стрелками. В модификации 1М, например, смещение в последовательных слоях происходит в одном и том же направлении, что приводит к моноклинной структуре с периодом повторяемости  $10 \text{ \AA}$  вдоль оси с. Модификация 2О, характеризующаяся последовательными смещениями, направления которых имеют азимуты  $0^\circ$  и  $180^\circ$ , должна обладать ромбической симметрией. Модификация 2М<sub>1</sub> отвечает типу упаковки слоев, уже описанному выше для мусковита. Результатом сложения двух векторов, показывающих смещения в соседних слоях, является третий вектор, служащий третьей стороной равностороннего треугольника, так что общее смещение между основанием и вершиной элементарной ячейки составляет только  $1,7 \text{ \AA}$  в направлении оси а. Это обуславливает, как уже было отмечено, моноклинный угол в  $95^\circ$ .

2М<sub>2</sub> — другая моноклинная модификация, которая также обладает осью с длиной  $20 \text{ \AA}$ , но совершенно отличным от 2М<sub>1</sub> характером упаковки структурных слоев. Модификация 3Т имеет тригональную, а модификация 6Н — гексагональную симметрию.

Для мусковита характерна структура 2М<sub>1</sub>.

Известны разупорядоченные полиморфные модификации слюды; среди них встречаются модификации, характеризующиеся различной степенью упорядоченности упаковки слоев, начиная от полностью упорядоченных и кончая полностью разупорядоченными. Частично разупорядоченные образцы содержат большое число нарушений закона упаковки, частота которых возрастает с увеличением беспорядка до тех пор, пока в конце концов упаковка не становится полностью беспорядочной. Исключение представляют рефлексы, обусловленные плоскостями, на которые не оказывают никакого влияния смещения в упаковке.

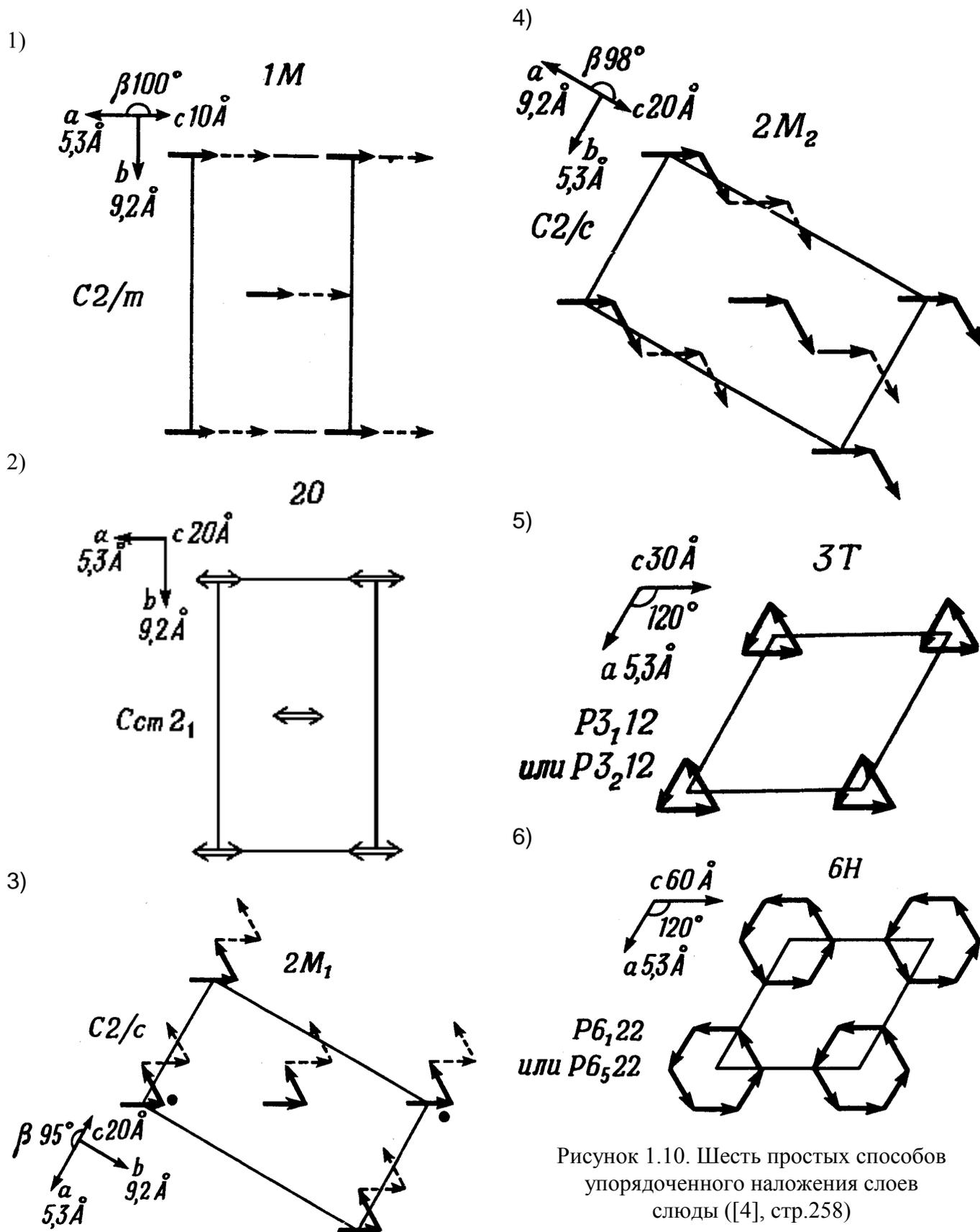


Рисунок 1.10. Шесть простых способов упорядоченного наложения слоев слюды ([4], стр.258)

### 1.3 Отличие реальной структуры слюды мусковит от идеальной

Шестиленные кольца  $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров в сетках отклоняются от гексагонального к тригональному мотиву с углом разворота от  $1^\circ$  до  $21\text{--}23^\circ$  ([5], стр.372). Структурный анализ мусковита, проведенный Радословичем, показал, что треугольники оснований тетраэдров из атомов кислорода повернуты на  $13^\circ$  относительно положений в идеальном гексагональном мотиве ([4], стр.253).

Изучение структуры мусковита (Gatineau, Mering, 1958), основанное на анализе соотношения интенсивностей только рефлексов 001, показало, что параметры  $z$  атомов в элементарной ячейке несколько отличаются от соответствующих параметров для идеальной структуры. Это свидетельствует о том, что атомы Si и Al в тетраэдрическом компоненте лежат в различных плоскостях, параллельных (001); плоскость атомов Si лежит на  $0,12\text{Å}$  ближе к центральной октаэдрической плоскости атомов Al. Внутренние кислородные и гидроксильные плоскости также, по-видимому, разделяются на две с расстоянием между ними  $0,06\text{Å}$ . ([3], стр.21).

Один из базальных атомов O кремнекислородных тетраэдров в сетках смещен к гиббситовой стенке, что вызывает гофрировку сетки по  $[110]$  и  $[1\bar{1}0]$ .

Индивидуальные тетраэдры сжимаются или расширяются в зависимости от заселения их Si или Al соответственно, хотя среднее расстояние T—O в каждом их типе сохраняется. Длины поделенных ребер октаэдров короче длин неподеленных ребер оснований октаэдров, благодаря чему они разворачиваются относительно друг друга на углы до  $5,5^\circ$ . Это вызывает увеличение размеров вакантных октаэдров диоктаэдрических стенок ([5], стр.372).

### 1.4 Связи атомов

Слюда мусковит относится к гетеродесмическим соединениям. Гетеродесмические соединения имеют в разных частях кристаллов и по разным направлениям неодинаковые связи. Из-за этого в гетеродесмических минералах выделяются атомы, соединенные друг с другом одним способом, тогда как связь их с другими атомами осуществляется иным способом. Раз-

деление таких соединений основывается прежде всего на устройстве обособляющихся в них групп атомов.

Слюда относится к соединениям со слоистыми группами. В подобных минералах имеются группировки атомов, составляющих «бесконечные» слои, внутри которых связи одни, а между слоями другие. В слюде мусковит действуют ковалентные и ионные связи. Его устройство очень громоздко.

В основе находятся слои, составляемые из тетраэдров  $[\text{Si}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}\text{O}_4^{\uparrow-}]^{\dots}$ . Соединяясь в плоскости через три вершины каждый, тетраэдры формируют слой, в котором различается узор из шестерных колец. Слой распространяется во все стороны и имеет вид сетки с шестиугольными ячейками. В слое каждый тетраэдр имеет уже три атома  $\text{O}^{\uparrow\uparrow}$  и только один  $\text{O}^{\uparrow-}$ . Можно подсчитать, что формула слоя с указанием разных сортов атомов кислорода оказывается такой:  $[\text{Si}_4^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}\text{O}_6^{\uparrow\uparrow}\text{O}_4^{\uparrow-}]^{\dots}$  (без указания делокализации зарядов кислорода).

Посредством замены 1/4 части мест кремния на алюминий и присоединения других атомов химический состав слюды усложняется и изображается следующей формулой  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ .

Сооружая трехмерный каркас, такие тетраэдры сцепляются друг с другом через все четыре вершины, когда каждый атом кислорода имеет две ковалентные связи, становясь  $\text{O}^{\uparrow\uparrow}$ . Легко подсчитать, что если каркас будет строиться только из кремнекислородных тетраэдров, то на один  $\text{Si}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}$  будет приходиться четыре половинки  $\text{O}^{\uparrow\uparrow}$  и формула соединения окажется  $\text{Si}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}\text{O}_2^{\uparrow\uparrow}$  и в каркасе не останется никаких свободных валентностей. Каркас мусковита получается при обязательном участии другого рода тетраэдров – алюмокислородных  $\text{AlO}_4$ . Относительно их устройства можно высказать следующие соображения.

Сравним электронные структуры тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ .

Имея свои четыре электрона, кремний спаривает по одному электрону с электроном каждого из окружающих атомов кислорода, т.е. все, и имеющий два холостых электрона кислород, находясь между двух тетраэдров, спаривает оба электрона. В результате как кремний, так и ки-

слород формируют у себя 8-ми-электронную оболочку, показанную на рисунке 1.11 слева.

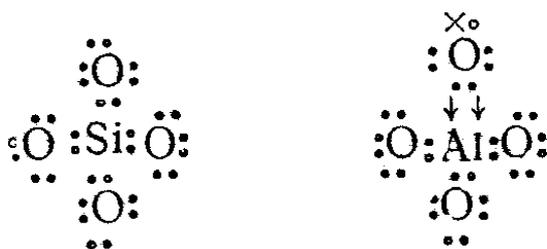


Рисунок 1.11. Схема электронных оболочек Si-O и Al-O тетраэдров

Алюминий же, у которого не четыре, а только три валентных электрона, образует в тетраэдре более сложные связи. Атому алюминия не хватает для октета пяти электронов. Спаривая свои три электрона по одному с электронами трех окружающих атомов кислорода, т.е. приобретая их уже шесть, недостающие два алюминий использует в виде готовой пары у четвертого кислородного атома (на рисунке 1.11 справа). В этом случае алюминий выступает в комплексном ионе как акцептор, как центральный атом, а предоставляющий электронную пару кислород – как донор, как адденд (или лиганд). При этом у четвертого атома кислорода ощущается нехватка одного электрона (на рисунке поставлен знак X), т. е. появляется ненасыщенная связь. При помощи такой связи каркас из кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров получает способность присоединять катионы, в мусковите – калий, от которого электрон перетянут к кислороду. Каркас мусковита сооружается из кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров в отношении 4:1, а калий в виде  $K^+$  находит место в крупных «порах» каркаса между тетраэдрами. В минерале различаются кремнекислородные тетраэдры, целиком насыщающие кислородные связи в пределах каркаса, и алюмокислородные тетраэдры, которые, кроме связей в каркасе, обеспечивают связь с калием, перетягивая от него электрон. Эти два сорта тетраэдров (встроенных в каркасы), изображены на рис.1.12.

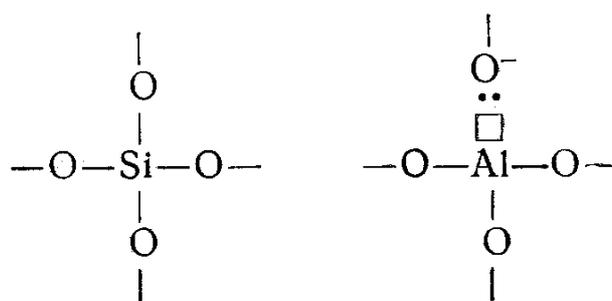


Рисунок 1.12. Тетраэры Si-O и Al-O встроенные в каркасы

Таким образом, все связи мусковита можно указать в следующей формуле:  
 $K^+ <(O \downarrow H \uparrow)_2^- Al_2^{+++} <Al [ \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow ] Si_3 \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow O_5 \uparrow \uparrow O \cdot \uparrow - O_4 \uparrow - > ^{5-} >$

Необходимо учитывать также, что ион калия одинаково (практически) расположен относительно всех тетраэдров (и с кремнием и алюминием в центре). Такая позиция калия с координацией 12 говорит о делокализации зарядов при замене кремния на алюминий (что в формуле не отражено) ([6], стр.60)

## 2. Построение модели кристалла слюды мусковит

Модель кристалла должна описывать пространственное расположение атомов и взаимодействие между ними. Любая кристаллическая структура может быть описана своей элементарной ячейкой. А элементарная ячейка определяется параметрами  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  и описанием входящих в нее атомов. Значит, для построения модели необходимо определить элементарную ячейку и задать взаимодействия между атомами.

Так как элементарная ячейка слюды мусковит чрезвычайно сложна и отсутствуют точные данные о пространственном расположении атомов, то ее построение проводится в два этапа.

Первый этап это построение «идеальной» структуры. Под словом «идеальный» здесь понимается такое пространственное расположение атомов, которое соответствует наиболее простому для понимания и построения модели случаю, отвечающее всем элементам симметрии и традиционно описываемое в литературе [3, 4]. На этом этапе не учитываются особенности реальной структуры слюды мусковит выявленные структурным анализом ([4], стр.253) и

анализом соотношения интенсивностей рефлексов ([3], стр.21).

Параметры элементарной ячейки примем:

$$C_{2h}^6 = C2/c$$

$$Z = 4$$

$$a = 5.19\text{Å}$$

$$b = 9.00\text{Å}$$

$$c = 20.10\text{Å}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 95^\circ 11'$$

$$\gamma = 90^\circ$$

как описано в [4], стр. 250.

Химические связи между атомами будем подразделять на ионные, ковалентные и донорно-акцепторные.

Для описания конкретного атома в кристалле введем величину «индекс атома». Индекс атома представляет собой четверку целых чисел однозначно определяющих атом. Первые три числа представляют собой координаты элементарной ячейки в которую входит атом, четвертое – его порядковый номер внутри ячейки.

В таблице 2.1 представлено описание атомов элементарной ячейки слюды мусковит и связей между ними. В таблице 2.2 условные обозначения, применяемые в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Атомы элементарной ячейки слюды мусковит и химические связи между ними

Индекс атома	Сорт атома	Радиус-вектор, $10^{-10}\text{М}$	Связи атома							
			1		2		3		4	
			Тип взаимодей- ствия	Индекс атома						
0,0,0,1	K	(0.000,0.000,0.000)	e-	0,0,-1,72						
0,0,0,2	K	(2.595,4.495,0.000)	e-	0,0,0,5						
0,0,0,3	O	(0.000,4.495,1.680)	K	0,0,0,10	K	0,0,0,9				
0,0,0,4	O	(1.297,2.247,1.680)	K	0,0,0,9	K	0,0,0,11				
0,0,0,5	O	(1.297,6.742,1.680)	K	0,0,0,10	Д	0,0,0,12	e+	0,0,0,2		
0,0,0,6	O	(2.595,0.000,1.680)	K	0,0,0,11	K	0,-1,0,12				
0,0,0,7	O	(3.892,2.247,1.680)	K	0,0,0,11	K	1,0,0,9				
0,0,0,8	O	(3.892,6.742,1.680)	K	0,0,0,12	K	1,0,0,10				
0,0,0,9	Si	(0.000,2.996,2.270)	K	0,0,0,13	K	0,0,0,4	K	0,0,0,3	K	-1,0,0,7
0,0,0,10	Si	(0.000,5.993,2.270)	K	0,0,0,14	K	0,0,0,3	K	0,0,0,5	K	-1,0,0,8
0,0,0,11	Si	(2.595,1.498,2.270)	K	0,0,0,15	K	0,0,0,7	K	0,0,0,6	K	0,0,0,4
0,0,0,12	Al	(2.595,7.491,2.270)	K	0,0,0,16	K	0,0,0,8	K	0,1,0,6	A	0,0,0,5
0,0,0,13	O	(0.000,2.996,3.870)	K	0,0,0,9	e+	0,0,0,19				
0,0,0,14	O	(0.000,5.993,3.870)	K	0,0,0,10	e+	0,0,0,20				
0,0,0,15	O	(2.595,1.498,3.870)	K	0,0,0,11	e+	0,0,0,21				
0,0,0,16	O	(2.595,7.491,3.870)	K	0,0,0,12	e+	0,0,0,22				
0,0,0,17	OH	(0.000,0.000,3.870)	e+	0,0,0,19						
0,0,0,18	OH	(2.595,4.495,3.870)	e+	0,0,0,22						
0,0,0,19	Al	(0.865,1.498,4.970)	e-	0,0,0,25	e-	0,0,0,13	e-	0,0,0,17		
0,0,0,20	Al	(0.865,4.495,4.970)	e-	0,0,0,23	e-	0,0,0,14	e-	0,0,0,28		
0,0,0,21	Al	(3.460,0.000,4.970)	e-	1,0,0,27	e-	0,-1,0,26	e-	0,0,0,15		
0,0,0,22	Al	(3.460,5.993,4.970)	e-	1,0,0,24	e-	0,0,0,18	e-	0,0,0,16		
0,0,0,23	O	(-0.865,4.495,6.070)	K	0,0,0,29	e+	0,0,0,20				
0,0,0,24	O	(-0.865,7.491,6.070)	K	0,0,0,30	e+	-1,0,0,22				
0,0,0,25	O	(1.730,2.996,6.070)	K	0,0,0,31	e+	0,0,0,19				

Таблица 2.1. Атомы элементарной ячейки слюды мусковит и химические связи между ними

Индекс атома	Сорт атома	Радиус-вектор, $10^{-10}$ м	Связи атома							
			1		2		3		4	
			Тип взаимодей- ствия	Индекс атома						
0,0,0,26	O	(1.730,8.989,6.070)	K	0,0,0,32	e+	0,1,0,21				
0,0,0,27	OH	(-0.865,1.498,6.070)	e+	-1,0,0,21						
0,0,0,28	OH	(1.730,5.993,6.070)	e+	0,0,0,20						
0,0,0,29	Si	(-0.865,4.495,7.670)	K	0,0,0,23	K	0,0,0,33	K	0,0,0,34	K	-1,0,0,37
0,0,0,30	Si	(-0.865,7.491,7.670)	K	0,0,0,24	K	0,0,0,33	K	0,0,0,35	K	-1,0,0,38
0,0,0,31	Al	(1.730,2.996,7.670)	K	0,0,0,25	A	0,0,0,34	K	0,0,0,36	K	0,0,0,37
0,0,0,32	Si	(1.730,8.989,7.670)	K	0,0,0,26	K	0,0,0,35	K	0,0,0,38	K	0,1,0,36
0,0,0,33	O	(-0.865,5.993,8.260)	K	0,0,0,29	K	0,0,0,30				
0,0,0,34	O	(0.432,3.746,8.260)	Д	0,0,0,31	K	0,0,0,29	e+	0,0,0,40		
0,0,0,35	O	(0.432,8.240,8.260)	K	0,0,0,32	K	0,0,0,30				
0,0,0,36	O	(1.730,1.498,8.260)	K	0,0,0,31	K	0,-1,0,32				
0,0,0,37	O	(3.027,3.746,8.260)	K	0,0,0,31	K	1,0,0,29				
0,0,0,38	O	(3.027,8.240,8.260)	K	0,0,0,32	K	1,0,0,30				
0,0,0,39	K	(-0.865,1.498,9.940)	e-	0,-1,0,43						
0,0,0,40	K	(1.730,5.993,9.940)	e-	0,0,0,34						
0,0,0,41	O	(-0.865,5.993,11.620)	K	0,0,0,47	K	0,0,0,48				
0,0,0,42	O	(0.432,3.746,11.620)	K	0,0,0,49	K	0,0,0,47				
0,0,0,43	O	(0.432,8.240,11.620)	Д	0,0,0,50	K	0,0,0,48	e+	0,1,0,39		
0,0,0,44	O	(1.730,1.498,11.620)	K	0,0,0,49	K	0,-1,0,50				
0,0,0,45	O	(3.027,3.746,11.620)	K	0,0,0,49	K	1,0,0,47				
0,0,0,46	O	(3.027,8.240,11.620)	K	0,0,0,50	K	1,0,0,48				
0,0,0,47	Si	(-0.865,4.495,12.210)	K	0,0,0,51	K	0,0,0,41	K	0,0,0,42	K	-1,0,0,45
0,0,0,48	Si	(-0.865,7.491,12.210)	K	0,0,0,52	K	0,0,0,41	K	0,0,0,43	K	-1,0,0,46
0,0,0,49	Si	(1.730,2.996,12.210)	K	0,0,0,53	K	0,0,0,45	K	0,0,0,42	K	0,0,0,44
0,0,0,50	Al	(1.730,8.989,12.210)	K	0,0,0,54	K	0,0,0,46	A	0,0,0,43	K	0,1,0,44
0,0,0,51	O	(-0.865,4.495,13.810)	K	0,0,0,47	e+	0,0,0,57				
0,0,0,52	O	(-0.865,7.491,13.810)	K	0,0,0,48	e+	0,0,0,58				
0,0,0,53	O	(1.730,2.996,13.810)	K	0,0,0,49	e+	0,0,0,60				
0,0,0,54	O	(1.730,8.989,13.810)	K	0,0,0,50	e+	0,1,0,59				
0,0,0,55	OH	(-0.865,1.498,13.810)	e+	0,-1,0,58						
0,0,0,56	OH	(1.730,5.993,13.810)	e+	0,0,0,57						
0,0,0,57	Al	(0.000,5.993,14.910)	e-	0,0,0,51	e-	0,0,0,56	e-	0,0,0,62		
0,0,0,58	Al	(0.000,8.989,14.910)	e-	0,0,0,52	e-	0,1,0,55	e-	0,0,0,64		
0,0,0,59	Al	(2.595,1.498,14.910)	e-	0,-1,0,54	e-	1,0,0,65	e-	0,0,0,63		
0,0,0,60	Al	(2.595,4.495,14.910)	e-	0,0,0,53	e-	1,0,0,61	e-	0,0,0,66		
0,0,0,61	O	(-1.730,2.996,16.010)	K	0,0,0,67	e+	-1,0,0,60				
0,0,0,62	O	(-1.730,5.993,16.010)	K	0,0,0,68	e+	0,0,0,57				
0,0,0,63	O	(0.865,1.498,16.010)	K	0,0,0,69	e+	0,0,0,59				
0,0,0,64	O	(0.865,7.491,16.010)	K	0,0,0,70	e+	0,0,0,58				
0,0,0,65	OH	(-1.730,0.000,16.010)	e+	-1,0,0,59						
0,0,0,66	OH	(0.865,4.495,16.010)	e+	0,0,0,60						
0,0,0,67	Si	(-1.730,2.996,17.610)	K	0,0,0,61	K	0,0,0,72	K	0,0,0,71	K	-1,0,0,75
0,0,0,68	Si	(-1.730,5.993,17.610)	K	0,0,0,62	K	0,0,0,71	K	0,0,0,73	K	-1,0,0,76

Таблица 2.1. Атомы элементарной ячейки слюды мусковит и химические связи между ними

Индекс атома	Сорт атома	Радиус-вектор, $10^{-10}$ м	Связи атома							
			1		2		3		4	
			Тип взаимодействия	Индекс атома						
0,0,0,69	Al	(0.865,1.498,17.610)	К	0,0,0,63	К	0,0,0,74	К	0,0,0,75	А	0,0,0,72
0,0,0,70	Si	(0.865,7.491,17.610)	К	0,0,0,64	К	0,1,0,74	К	0,0,0,76	К	0,0,0,73
0,0,0,71	O	(-1.730,4.495,18.200)	К	0,0,0,68	К	0,0,0,67				
0,0,0,72	O	(-0.433,2.247,18.200)	К	0,0,0,67	Д	0,0,0,69	e+	0,0,1,1		
0,0,0,73	O	(-0.433,6.742,18.200)	К	0,0,0,68	К	0,0,0,70				
0,0,0,74	O	(0.865,0.000,18.200)	К	0,-1,0,70	К	0,0,0,69				
0,0,0,75	O	(2.162,2.247,18.200)	К	0,0,0,69	К	1,0,0,67				
0,0,0,76	O	(2.162,6.742,18.200)	К	0,0,0,70	К	1,0,0,68				

Таблица 2.2 – Условные обозначения в таблице 2.1

Обозначение	Описание
e+	Ионная связь, приобретен электрон
e-	Ионная связь, отдан электрон
К	Ковалентная связь
Д	Донорно-акцепторная связь, выступает в роли донора
А	Донорно-акцепторная связь, выступает в роли акцептора

Второй этап это минимизация общей энергии кристалла по координатам всех атомов элементарной ячейки и ее параметрам. При этом воспользуемся предположением о том, что энергия кристалла представляет собой сумму энергий взаимодействия пар атомов.

Энергия взаимодействия пары атомов описывается потенциалом взаимодействия. В слюде мусковит имеется ковалентное и ионное взаимодействие.

Ковалентное межатомное взаимодействие возникает в результате обобществления валентных электронов парой соседних атомов и наиболее часто описывается потенциальной функцией Морзе (трехпараметровым потенциалом Морзе):

$$E = \epsilon \cdot \{e^{-2 \cdot \alpha \cdot (r-r_0)} - 2 \cdot e^{-\alpha \cdot (r-r_0)}\}$$

где  $r_0$  примерно равно сумме ковалентных атомных радиусов, величина  $\alpha$  характеризует крутизну потенциальной ямы, а  $\epsilon$  определяет ее глубину ([12], стр.400).

В кристалле слюды мусковит ковалентное взаимодействие образовано между атомами Si и

O в кремнекислородных тетраэдрах (ковалентная связь) и между атомами Al и O в алюмокислородных тетраэдрах (ковалентная и донорно-акцепторная связи). Параметры взаимодействия  $\epsilon, r_0$  определим согласно данным о ковалентной связи Si-O и Al-O соответственно.

Таблица 2.3 – Ковалентные связи ([13], стр. 22, 90)

Ковалентная связь	r, пм	E, кДж/моль
Al-O	162	585
Si-O	151	452

Таким образом:

$$\epsilon = \frac{E}{N_A}$$

$$r_0 = r$$

Таблица 2.4 – Параметры потенциала Морзе

	$r_0, \text{ м}$	$\epsilon, \text{ Дж}$
Al-O	$162 \cdot 10^{-12}$	$9.7 \cdot 10^{-19}$
Si-O	$151 \cdot 10^{-12}$	$7.5 \cdot 10^{-19}$

Эмпирическую константу  $\alpha$ , характеризующую крутизну потенциальной ямы, для наших расчетов примем равной  $1 \cdot 10^{11}$ . Этот выбор сделан исходя из общефизических соображений и характеристик парного потенциала.

Ионное межатомное взаимодействие обусловлено переносом валентных электронов с одного атома на другой и электростатическим взаимодействием образовавшихся в результате этого переноса ионов. Потенциальную энергию обычно записывают в виде:

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{b \cdot e^e}{r^9} - \frac{e \cdot p_A}{r^2} - \frac{e \cdot p_B}{r^2} - \frac{2 \cdot p_A \cdot p_B}{r^3} + \frac{p_A^2}{2 \cdot \alpha_A} + \frac{p_B^2}{2 \cdot \alpha_B}$$

где  $p_A$  и  $p_B$  – дипольные моменты ионов,  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  – их поляризуемости,  $b$  – эмпирическая константа.

Первый член учитывает энергию кулоновского притяжения разноименно заряженных ионов, второй – энергию обменного отталкивания электронных оболочек, третий и четвертый члены характеризуют энергию взаимодействия свободных зарядов ионов с диполями  $p_A$  и  $p_B$ , образовавшимися в результате поляризации каждого иона в электрическом поле другого иона, пятый – взаимодействие этих диполей друг с другом, шестой и седьмой – энергию деформации диполей (в квазиупругом приближении) ([12], стр.400).

В нашем случае, при вычислении энергии ионного межатомного взаимодействия будем принимать во внимание только энергию кулоновского притяжения разноименно заряженных ионов и энергию обменного отталкивания электронных оболочек. Тогда потенциал взаимодействия примет вид:

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{b \cdot e^e}{r^9}$$

Значение эмпирической константы примем равным  $b=10^{-84}$ . Наш выбор обусловлен физическим смыслом константы и видом потенциальной ямы.

Энергия кристалла представляет собой сумму энергий взаимодействия пар атомов:

$$E = \sum E_{a,b} ,$$

где сумма вычисляется для всех пар атомов кристалла. Учитывая, что  $E_{a,b} = E_{b,a}$ , выражение для энергии можно представить в виде:

$$E = \sum_i \sum_j \frac{1}{2} E_{i,j} ,$$

где суммы вычисляются по всем атомам кристалла. Для идеального бесконечного кристалла последнее выражение примет вид:

$$E = N \cdot \sum_{i^*} \sum_j \frac{1}{2} E_{i^*,j} ,$$

где первая сумма вычисляется по всем атомам элементарной ячейки, вторая сумма по всем атомам кристалла, а  $N$  – число элементарных ячеек в кристалле. Так как ковалентное взаимодействие осуществляется только с ближайшими атомами, а энергия ионного быстро убывает с расстоянием, то для численного моделирования выражение энергии можно записать как:

$$E = N \cdot \sum_{i^*} \sum_{j_k} \frac{1}{2} E_{i^*,j_k}$$

где вторая сумма вычисляется не по всем атомам кристалла, а по атомам, расстояние до которых не превышает  $r$ .

Минимизация энергии кристалла по координатам атомов и параметрам элементарной ячейки сводится к минимизации функции энергии кристалла. Учитывая что  $N = \text{Const}$ , будем минимизировать не функцию энергии кристалла, а суммарную энергию атомов элементарной ячейки:

$$E = \sum_i \sum_{j_k} \frac{1}{2} E_{i,j_k} ,$$

где первая сумма вычисляется по всем атомам элементарной ячейки.

Для удобства описания и построения параметры элементарной ячейки представим в виде векторов трансляций  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  и минимизацию будем проводить по координатам атомов и компонентам векторов трансляций.

В качестве начальной точки минимизации выберем точку, соответствующую координатам атомов согласно таблице 2.1 и векторам трансляций:

$$\vec{a} = (5.18 \cdot 10^{-10}, 0, 0)$$

$$\vec{b} = (0, 5.18 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{3}, 0)$$

$$\vec{c} = \left(-\frac{5.18 \cdot 10^{-10}}{3}, 0, 19.88 \cdot 10^{-10}\right)$$

Так как время вычисления функции энергии велико и для нее легко вычисляются все частные производные, то для минимизации

функции воспользуемся методом градиента с уменьшением шага вдвое при неудачном переходе.

Проведя минимизацию с порогом точности  $10^{-12}$  м, удалось снизить энергию системы от  $-1,04 \cdot 10^{-16}$  Дж. для исходной элементарной ячейки до  $-2,04 \cdot 10^{-16}$  Дж. для преобразованной элементарной ячейки. Отличия более выгодной с энергетической точки зрения элементарной ячейки приведены в таблицах 2.5 (сравнение векторов трансляций), 2.6 (сравнение координат атомов) и рисунке 2.1.

Таблица 2.5. Сравнение векторов трансляций

Исходная ячейка	Преобразованная ячейка
$\vec{a} = (5.18 \cdot 10^{-10}, 0, 0)$	$\vec{a} = (3.69 \cdot 10^{-10}, -0.31 \cdot 10^{-10}, -0.68 \cdot 10^{-10})$
$\vec{b} = (0, 5.18 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{3}, 0)$	$\vec{b} = (0.05 \cdot 10^{-10}, 7.93 \cdot 10^{-10}, -0.51 \cdot 10^{-10})$
$\vec{c} = \left(-\frac{5.18 \cdot 10^{-10}}{3}, 0, 19.88 \cdot 10^{-10}\right)$	$\vec{c} = (-2.07 \cdot 10^{-10}, 0.05 \cdot 10^{-10}, 19.63 \cdot 10^{-10})$

Таблица 2.6. Сравнение координат атомов

Индекс атома	Сорт атома	Исходная ячейка Радиус-вектор, $10^{-10}$ м	Преобразованная ячейка Радиус-вектор, $10^{-10}$ м
0,0,0,1	K	(0.000,0.000,0.000)	(-0.257,0.167,-0.093)
0,0,0,2	K	(2.595,4.495,0.000)	(2.294,4.633,0.102)
0,0,0,3	O	(0.000,4.495,1.680)	(0.224,4.196,2.282)
0,0,0,4	O	(1.297,2.247,1.680)	(1.387,2.271,2.230)
0,0,0,5	O	(1.297,6.742,1.680)	(1.376,6.333,1.689)
0,0,0,6	O	(2.595,0.000,1.680)	(2.582,0.281,1.770)
0,0,0,7	O	(3.892,2.247,1.680)	(3.370,1.873,1.694)
0,0,0,8	O	(3.892,6.742,1.680)	(3.773,6.828,1.691)
0,0,0,9	Si	(0.000,2.996,2.270)	(0.570,3.063,3.226)
0,0,0,10	Si	(0.000,5.993,2.270)	(0.360,5.669,2.589)
0,0,0,11	Si	(2.595,1.498,2.270)	(2.467,1.381,2.799)
0,0,0,12	Al	(2.595,7.491,2.270)	(2.441,7.230,2.521)
0,0,0,13	O	(0.000,2.996,3.870)	(0.743,2.624,4.672)
0,0,0,14	O	(0.000,5.993,3.870)	(0.022,5.085,4.969)
0,0,0,15	O	(2.595,1.498,3.870)	(2.823,0.561,4.017)
0,0,0,16	O	(2.595,7.491,3.870)	(2.976,7.986,3.851)
0,0,0,17	OH	(0.000,0.000,3.870)	(-0.292,0.671,4.804)

Таблица 2.6. Сравнение координат атомов

Индекс атома	Сорт атома	Исходная ячейка Радиус-вектор, $10^{-10}$ м	Преобразованная ячейка Радиус-вектор, $10^{-10}$ м
0,0,0,18	OH	(2.595,4.495,3.870)	(3.095,4.658,4.260)
0,0,0,19	Al	(0.865,1.498,4.970)	(0.830,2.603,5.030)
0,0,0,20	Al	(0.865,4.495,4.970)	(-0.291,5.008,5.158)
0,0,0,21	Al	(3.460,0.000,4.970)	(3.051,0.395,4.272)
0,0,0,22	Al	(3.460,5.993,4.970)	(2.503,6.568,5.298)
0,0,0,23	O	(-0.865,4.495,6.070)	(-0.296,4.962,5.531)
0,0,0,24	O	(-0.865,7.491,6.070)	(-1.033,7.173,6.139)
0,0,0,25	O	(1.730,2.996,6.070)	(0.964,2.663,5.368)
0,0,0,26	O	(1.730,8.989,6.070)	(2.045,8.691,5.985)
0,0,0,27	OH	(-0.865,1.498,6.070)	(-0.614,0.927,5.265)
0,0,0,28	OH	(1.730,5.993,6.070)	(2.432,6.215,5.223)
0,0,0,29	Si	(-0.865,4.495,7.670)	(-0.399,4.658,7.038)
0,0,0,30	Si	(-0.865,7.491,7.670)	(-0.850,7.362,7.625)
0,0,0,31	Al	(1.730,2.996,7.670)	(1.492,2.985,6.879)
0,0,0,32	Si	(1.730,8.989,7.670)	(1.694,8.470,7.436)
0,0,0,33	O	(-0.865,5.993,8.260)	(-0.786,5.870,7.862)
0,0,0,34	O	(0.432,3.746,8.260)	(0.584,3.876,7.888)
0,0,0,35	O	(0.432,8.240,8.260)	(0.353,8.165,8.060)
0,0,0,36	O	(1.730,1.498,8.260)	(1.715,2.027,8.171)
0,0,0,37	O	(3.027,3.746,8.260)	(2.753,3.696,7.616)
0,0,0,38	O	(3.027,8.240,8.260)	(3.052,8.115,7.992)
0,0,0,39	K	(-0.865,1.498,9.940)	(-1.106,1.752,9.885)
0,0,0,40	K	(1.730,5.993,9.940)	(1.430,6.011,9.983)
0,0,0,41	O	(-0.865,5.993,11.620)	(-0.799,6.117,11.870)
0,0,0,42	O	(0.432,3.746,11.620)	(0.416,3.842,11.904)
0,0,0,43	O	(0.432,8.240,11.620)	(0.664,7.994,12.044)
0,0,0,44	O	(1.730,1.498,11.620)	(1.707,1.594,11.858)
0,0,0,45	O	(3.027,3.746,11.620)	(2.621,3.409,11.496)
0,0,0,46	O	(3.027,8.240,11.620)	(2.738,8.353,11.831)
0,0,0,47	Si	(-0.865,4.495,12.210)	(-0.306,4.930,12.663)
0,0,0,48	Si	(-0.865,7.491,12.210)	(-0.439,7.269,12.778)
0,0,0,49	Si	(1.730,2.996,12.210)	(1.529,2.975,12.444)
0,0,0,50	Al	(1.730,8.989,12.210)	(1.657,8.983,12.861)
0,0,0,51	O	(-0.865,4.495,13.810)	(-0.518,5.780,13.895)
0,0,0,52	O	(-0.865,7.491,13.810)	(-0.564,6.485,14.064)
0,0,0,53	O	(1.730,2.996,13.810)	(2.009,2.556,13.814)
0,0,0,54	O	(1.730,8.989,13.810)	(1.832,9.465,14.400)
0,0,0,55	OH	(-0.865,1.498,13.810)	(-0.616,1.131,14.880)
0,0,0,56	OH	(1.730,5.993,13.810)	(1.891,5.211,14.720)
0,0,0,57	Al	(0.000,5.993,14.910)	(-0.545,6.121,14.028)

Таблица 2.6. Сравнение координат атомов

Индекс атома	Сорт атома	Исходная ячейка Радиус-вектор, $10^{-10}$ м	Преобразованная ячейка Радиус-вектор, $10^{-10}$ м
0,0,0,58	Al	(0.000,8.989,14.910)	(-0.812,8.965,14.613)
0,0,0,59	Al	(2.595,1.498,14.910)	(1.622,1.734,15.188)
0,0,0,60	Al	(2.595,4.495,14.910)	(1.833,5.104,15.074)
0,0,0,61	O	(-1.730,2.996,16.010)	(-1.912,2.365,15.983)
0,0,0,62	O	(-1.730,5.993,16.010)	(-1.686,5.611,16.025)
0,0,0,63	O	(0.865,1.498,16.010)	(1.344,1.579,15.382)
0,0,0,64	O	(0.865,7.491,16.010)	(0.661,7.103,15.769)
0,0,0,65	OH	(-1.730,0.000,16.010)	(-1.064,0.814,15.352)
0,0,0,66	OH	(0.865,4.495,16.010)	(1.625,4.804,15.143)
0,0,0,67	Si	(-1.730,2.996,17.610)	(-1.440,2.972,17.283)
0,0,0,68	Si	(-1.730,5.993,17.610)	(-1.665,5.846,17.516)
0,0,0,69	Al	(0.865,1.498,17.610)	(0.911,1.579,16.944)
0,0,0,70	Si	(0.865,7.491,17.610)	(0.817,6.979,17.267)
0,0,0,71	O	(-1.730,4.495,18.200)	(-1.669,4.366,17.818)
0,0,0,72	O	(-0.433,2.247,18.200)	(-0.243,2.253,17.861)
0,0,0,73	O	(-0.433,6.742,18.200)	(-0.481,6.663,17.972)
0,0,0,74	O	(0.865,0.000,18.200)	(0.879,0.502,18.155)
0,0,0,75	O	(2.162,2.247,18.200)	(1.993,2.163,18.000)
0,0,0,76	O	(2.162,6.742,18.200)	(2.145,6.610,17.885)

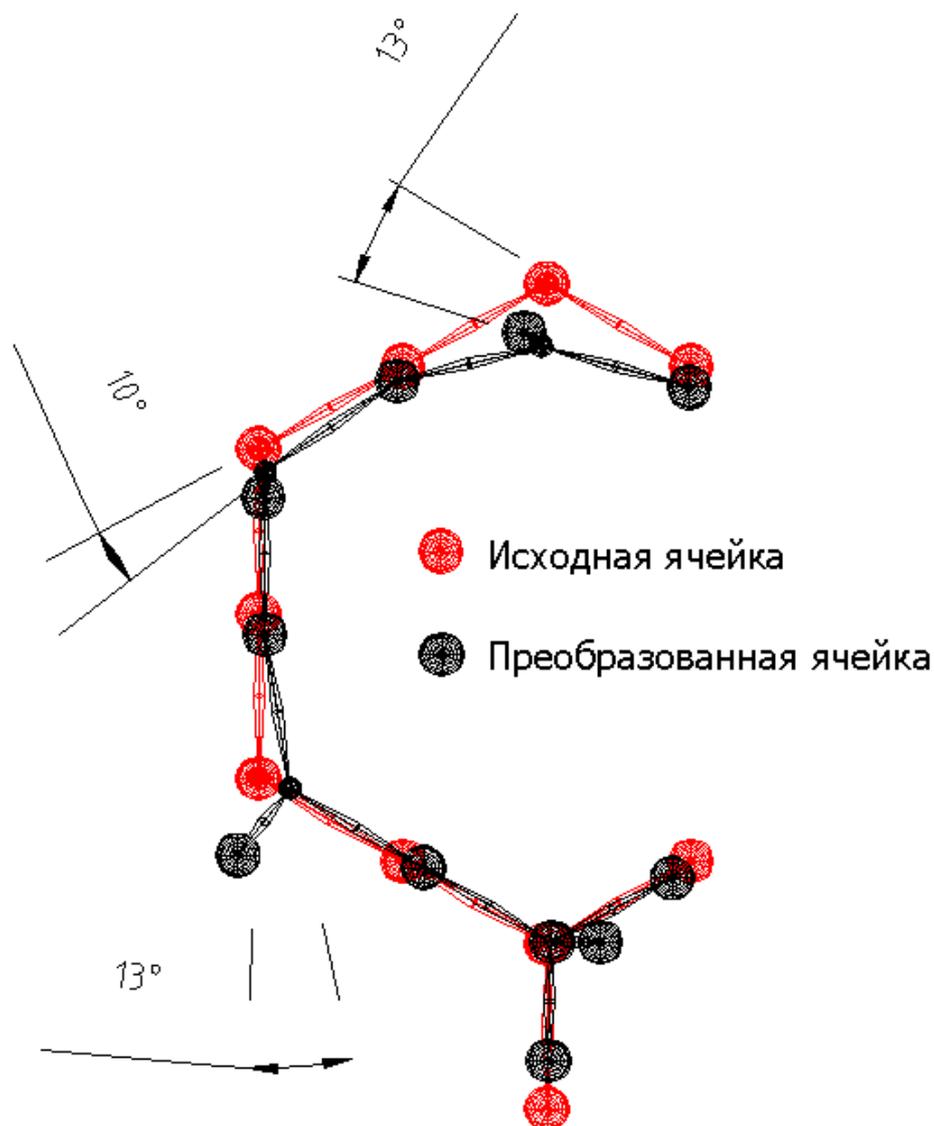


Рисунок 2.13 Сравнение слоев [Si,Al]-O тетраэдров в исходной и преобразованной ячейках

### Выводы и обсуждение

Полученная в настоящей работе модель соответствует общепринятому описанию [2, 3, 4, 11] в части параметров элементарной ячейки, ее структуры, элементов симметрии. Не противоречит или соответствует экспериментально выявленным особенностям реальной структуры слюд [3, 4, 5]. Так анализ параметров  $z$  атомов в элементарной ячейке для исходной и преобразованной структур (таблица 2.6) показывает, что плоскости атомов исходной структуры в преобразованной расщепляются на ряд более мелких. Этот эффект согласуется с данными анализа соотношения интенсивности рефлексов ([3], стр.21). Видно, что атомы Si и Al в тетра-

эдрической компоненте лежат в разных плоскостях, расстояние между которыми порядка 0.15 Å. (По экспериментальным данным 0.12 Å). Причем плоскость атомов Si лежит ближе к центральной октаэдрической плоскости атомов Al (см. таблицу 2.6, атомы 9-12, 47-50, 67-70), что тоже соответствует экспериментальным результатам. Из этого правила имеется лишь одно исключение (см. таблицу 2.6, атомы 29-32). Внутренние кислородные и гидроксильные плоскости также разделяются на две с расстоянием порядка 0.2 Å (см. таблицу 2.6, атомы 13-18, 23-28, 51-56, 61-66).

Из сравнения тетраэдрических слоев (рис. 2.1) видно, что треугольники оснований тетра-

эдров из атомов кислорода в преобразованной ячейки отклоняются от гексагонального (положение в исходном мотиве) к тригональному мотиву с углом поворота  $10^0 - 13^0$ . Эта особенность была описана в [4], стр.253 и [5], стр.372.

При заданных параметрах полученная структура наиболее выгодна с энергетической точки зрения, т.е. обладает минимальной энергией в окрестности начальной точки, и соответствует кристаллической структуре с элементарной ячейкой, описываемой в [3, 4, 11], с точностью, равной точности минимизации.

Таким образом, полученная модель (при выбранных исходных параметрах) соответствует реальным данным, в ней отсутствуют противоречия, свойственные идеальной структуре. Можно сказать, что построена модель реального кристалла слюды мусковит.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кравченко В.А., Орлов А.Н., Петров Ю.Н., Прохоров А.М. Резонансные гетерогенные процессы в лазерном поле.— М.: Наука, 1988.- (Тр. ИОФ АН; Т. 11).— 160 с.
2. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. — М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр, 1961.
3. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Д.Ж. Породообразующие минералы. Т.3. — М.: Мир, 1965. — 316 с.
4. Науки о земле. Т.1. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. -М.:Мир, 1966. — 389 с.
5. Годовиков А.А. Минералогия. — М.:Недра., 1983. —630с.
6. Harlov D.E., Andrut M., Pöter B. Characterisation of tobellite  $(\text{NH}_4)\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  and  $\text{ND}_4$ - tobellite  $(\text{ND}_4)\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OD})_2$  using IR spectroscopy and Rietveld refinement of XRD spectra // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1998. V.28, i.2. P. 168–181.
7. Giuseppe G. Biino, Pierangelo Gröning. Cleavage mechanism and surface chemical characterization of phengitic Muscovite and Muscovite as constrained by X-Ray Photoelectron Spectroscopy // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1998. V.25, i.2. P. 168–181.
8. Sainz-Diaz C.I., Hernandez-Laguna A., Dove M.T. Modeling of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of transferable empirical potentials // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2001. V. 28. I. 2. P. 130–141.
9. Kuwahara Y. Muscovite surface structure imaged by fluid contact mode AFM // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1999. V. 26, i. 3. P. 198–205.
10. Kuwahara Y. Comparison of the surface structure of the tetrahedral sheets of muscovite and phlogopite by AFM // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2001. V. 28, i. 1. P. 1-8.
11. Григорьев Д.П. Основы конституции минералов. -М.:Недра., 1966.
12. Физический энциклопедический словарь.— М.: Сов. энциклопедия., 1983. — 928 с.
13. Эмсли Дж. Элементы. — М.: Мир., 1993. — 256 с.