

Моделирование кристалла слюды мусковит

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

Многообразные гетерогенные процессы, протекающие на поверхности твердого тела, имеют широкое применение в различных областях промышленности (например, в разделении веществ, изотопов, сверхтонкой очистке). Перспективность разработок на их основе новых технологий вызывают к ним пристальное внимание исследователей. Широкие 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 в качестве фильтра использовалась слюда мусковит [1]. Для повышения эффективности указанных технологий необходимо их теоретическое обоснование и моделирование протекающих процессов призвано помочь этому. В данной работе рассматривается построение модели кристалла слюды мусковит.

Слюда мусковит — сложный моносилкат с громоздкой кристаллической структурой. При одном и том же химическом составе существует целый ряд структурных форм, образуются многочисленные полиморфы. Кроме того, характерны различного рода замещения и включения. По этой причине установленные экспериментальными методами параметры элементарной ячейки, ее симметрия, конфигурация атомов, структура не точны и различны для разных образцов. Из-за сложной кристаллической структуры при описании слюд вводится ряд допущений таких как представление структуры в виде ряда слоев, в основе которых лежит идеальная гексагональная сетка, устранение различий между алюмо- и кремнекислородными тетраэдрами, объединение плоскостей гидроксил-ионов и атомов кислорода из вершин тетраэдров, использование простых наложений и сдвигов слоев, отвечающих соотношению симметрии [2–8]. В то же время отмечается, что в действительности структура слюд имеет существенные отличия от приведенных описаний, 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 ни сведений о точном пространственном расположении атомов в кристаллической структуре слюды мусковит, ни полного описания межатомного взаимодействия внутри кристалла. Все это существенно затрудняет моделирование.

В данной работе за основу берутся известные парные потенциалы межатомного взаимодействия и описываемая в литературе идеальная кристаллическая структура слюд. После чего проводится минимизация энергии кристалла варьированием пространственных положений атомов и компонентов векторов трансляций элементарной ячейки.

Модель кристалла описана своей элементарной ячейкой. А элементарная ячейка определяется параметрами (длины осей и углы между ними) и описанием входящих в нее атомов.

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. На этом этапе не учитываются особенности реальной структуры слюды мусковит [3, 4, 9, 10].

Начальные параметры элементарной ячейки приняты как описано в [4].

Химические связи между атомами разделены на ионные, ковалентные и донорно-акцепторные. Энергия взаимодействия пары атомов описывается потенциалом взаимодействия. Для ковалентного взаимодействия используется трехпараметровый потенциал Морзе. Параметры приняты согласно данным о ковалентной связи Si-O и Al-O [13]. Ионное взаимодействие описывается потенциалом в виде суммы энергий кулоновского притяжения разноименно заряженных ионов и обменного отталкивания электронных оболочек [12]. Эмпирические константы подобраны исходя из общезначимых соображений и характеристик потенциала.

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.

Учитывая, что кристалл регулярная структура, будем минимизировать не функцию энергии кристалла, а суммарную энергию атомов элементарной ячейки, причем ограничимся взаимодействием только ближайших атомов, так как только с ними организуется ковалентное взаимодействие, а энергия ионного быстро убывает с расстоянием.

Минимизацию проведем по всем координатам всех атомов элементарной ячейки и шести независимым компонентам векторов трансляций.

В качестве начальной точки минимизации выберем точку, соответствующую положению атомов и параметрам ячейки как описано в [4].

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, удалось снизить энергию системы в два раза. Полученная в настоящей работе модель соответствует общепринятому описанию [2–4, 11] в части параметров элементарной ячейки, ее структуры, элементов симметрии. Не противоречит или соответствует экспериментально выявленным особенностям реальной структуры слюды [3–5]. Плоскости атомов исходной структуры в преобразованной расщепляются на ряд более мелких. Этот эффект согласуется с данными анализа соотношения интенсивности рефлексов [3]. Атомы Si и Al в тетраэдрической компоненте лежат в разных плоскостях, расстояние между которыми порядка $0.15 \text{ \AA}$. (По экспериментальным данным $0.12 \text{ \AA}$). Причем плоскость атомов Si лежит ближе к центральной октаэдрической плоскости атомов Al, что тоже соответствует экспериментальным результатам. Внутренние кислородные и гидроксильные плоскости также разделяются на две с расстоянием порядка $0.2 \text{ \AA}$. Треугольники оснований тетраэдров из атомов кислорода в преобразованной ячейке отклоняются от гексагонального (положение в исходном мотиве) к тригональному мотиву. Эта особенность была описана в [4, 5].

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.

Список литературы

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). — 160с.
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, 316с.
4. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. *Кристаллическая структура минералов*. Науки о земле. Т.1. — М.: Мир, 1966, 389с.
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 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, 928с.
13. Эмсли Дж. *Элементы*. — М.: Мир., 1993, 256с.

Сведения об авторах

Бразовская Надежда Васильевна

Адрес: Россия, 656099, Барнаул, пр. Ленина, 46, АлтГТУ

тел: (3852)24–08–78

e-mail: braz@agtu.secn.ru

Бразовский Владимир Евгеньевич

Адрес: Россия, 656099, Барнаул, пр. Ленина, 46, АлтГТУ

тел: (3852)24–08–78

e-mail: braz@agtu.secna.ru

Троицкий Виктор Сергеевич

Адрес: Россия, 656099, Барнаул, пр. Ленина, 46, АлтГТУ

тел: (3852)27–91–31

e-mail: tv54@chat.ru