

К вопросу о разрыве ковалентных связей элементарной ячейки каолинита в СВЧ-поле

В.Н. Макаров¹, М.М. Серегин², О.Н. Каныгина¹

¹*Оренбургский государственный университет, Оренбург*

²*Universität Wien (Österreich, Wien)*

Аннотация: В настоящей работе рассмотрен вопрос разрыва ковалентных связей элементарной ячейки каолинита в СВЧ-поле. С помощью метода теории функционала плотности проведен расчет свободной энергии элементарной ячейки каолинита: без СВЧ-поля, с распространением СВЧ-поля перпендикулярно плоскостям (100), (010), (001) элементарной ячейки. Показано, что значение свободной энергии элементарной ячейки каолинита отличаются единицами кДж/моль. Результат расчета подкреплен зонной структурой каолинита. Делается вывод, что в элементарной ячейке каолинита в СВЧ-поле не происходит разрыва ковалентных связей.

Ключевые слова: каолинит, СВЧ-поле, ковалентные связи, разрыв, ab initio, теория функционала плотности, элементарная ячейка, свободная энергия, зонная структура, глина

1. Введение

СВЧ-поле широко используется для нагрева и сушки некоторых диэлектриков [1]. В настоящее время известны воздействия микроволнового излучения на диэлектрики с изменением макропараметров, таких, как плотность вещества, усадка, влажность и т.д. [2]. Однако воздействие микроволнового излучения на алюмосиликаты в каждом случае нужно рассматривать индивидуально, так как обычно они имеют сложную кристаллическую структуру. Большой интерес вызывает в этом плане. Ранее авторами [3] описывалось воздействие СВЧ-полей на слоистый алюмосиликат монтмориллонит, при котором происходил разрыв ковалентных связей. В настоящей работе с помощью моделирования ab initio электронной структуры элементарной ячейки каолинита рассматривается описание воздействия СВЧ-поля на его элементарную ячейку. Моделирование позволит рассмотреть в процессе воздействия СВЧ-полей на элементарную ячейку каолинита, возможность разрыва ковалентных связей.

Каолинит имеет элементарную ячейку с триклинной сингонией (рисунок 1) с параметрами $a = 5.1535 \text{ \AA}$, $b = 8.9419 \text{ \AA}$, $c = 7.3906 \text{ \AA}$, $\alpha = 91.926^\circ$, $\beta = 105.046^\circ$, $\gamma = 89.797^\circ$.

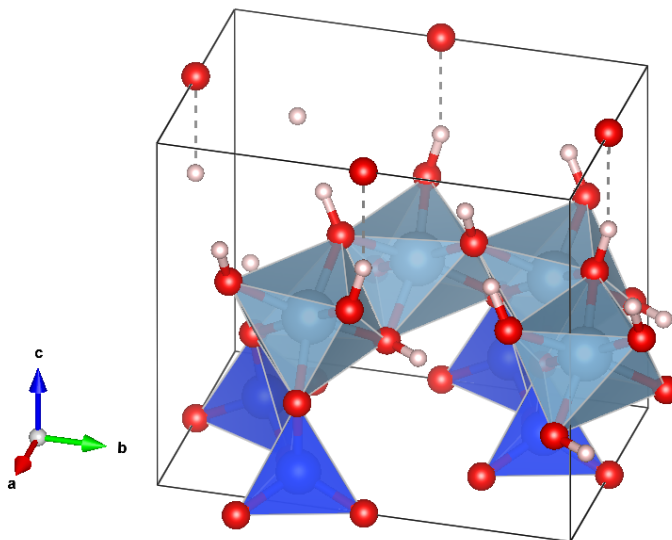


Рис. 1. – Элементарная ячейка каолинита [4]

Ранее проводилось моделирование *ab initio* электронной структуры каолинитов методом теории функционала плотности. В работе [5] 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 [6 – 8] проводилось моделирование *ab initio* электронной структуры каолинитов с последующим описанием его зонной структуры. В работе [9] исследовали электрические свойства каолинита методами электрических измерений, которые подтверждали результаты работы [8]. Однако в этих работах не рассматривалось воздействие СВЧ-полей на каолинит. Метод описания воздействия СВЧ-поля на каолинит предполагает температуру, равную 0 К. Рассматривается элементарная ячейка каолинита, полученная в [4] при 1.5 К.

2. Теория

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

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

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:

$$\hat{H}_e\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e\Psi_n(\mathbf{R}) \quad (3)$$

с электронным гамильтонианом:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

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

$$\left[\hat{T}_n + E_e(\mathbf{R}) \right] \Psi_n(\mathbf{R}) = E_{total} \Psi_n(\mathbf{R}) \quad (5)$$

Решение электронного уравнения Шредингера в настоящей работе было выполнено методом теории функционала плотности (DFT). Метод базируется на двух теоремах Хоэнберга-Кона [10], которые позволяют использовать метод вариации энергии для нахождения электронной плотности:

$$\langle \Psi' | \hat{H}_e | \Psi' \rangle = E' \geq E_0. \quad (6)$$

Для нахождения энергии используется формулировка Кона-Шэма [11], в которой многоэлектронная задача сводится к одноэлектронным задачам электрона в эффективном потенциале с использованием молекулярных орбиталей:

$$\left[-\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi_i(\mathbf{r}). \quad (7)$$

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

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (8)$$

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

$$E_e(\rho) = v_{nn}(\rho) + v_{ne}(\rho) + v_{ee}(\rho) + v_{exc}(\rho). \quad (9)$$

Функционалы ядерных $v_{nn}(\rho)$ 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 так называемый обменный функционал $v_{exc}(\rho)$, выбор которого влияет на точность расчетов. Ранее подобным методом авторами был произведен расчет для фотоактивных соединений BODIPY [12].

В большинстве экспериментальных исследований значение напряженности СВЧ-поля составляет порядка 10^5 В·м [1, 13], такое же значение используется в настоящей работе. 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:

$$\Delta \mathbf{P}_e = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mathbf{r} \delta(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad (10)$$

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 [14]. Изменение поляризации теперь:

$$\Delta \mathbf{P}_e = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\delta \mathbf{P}_e}{\delta \lambda} d\lambda, \quad (11)$$

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 [14], что изменение поляризации можно найти, зная только начальное и конечное состояние системы:

$$\Delta \mathbf{P}_e = \mathbf{P}_e^{\lambda_2} - \mathbf{P}_e^{\lambda_1}, \quad (12)$$

где \mathbf{P}_e^{λ} может быть найдено с использованием функции Ванье [15]:

$$\mathbf{P}_e^{\lambda} = -\frac{f|e|}{\Omega} \sum_1^M \langle W_n^{\lambda} | \mathbf{r} | W_n^{\lambda} \rangle \quad (13)$$

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

Метод расчета имеет ряд неточностей, которые обсуждались в [16, 17], однако, данный результат можно рассматривать в качестве предварительных.

В глинистых минералах элементарные ячейки случайно распределены по всему объему материала, поэтому необходимо учитывать каждое направление СВЧ-полей относительно элементарной ячейки каолинита. Расчет был проведен в программе Quantum ESPRESSO многократно апробированной в расчетах физики твердого тела [18].

3. Результаты и обсуждения

В результате расчетов были получены результаты, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Результаты моделирования ab initio электронной структуры каолинита под воздействием СВЧ-полей для расчета свободной энергии элементарной ячейки каолинита

Свободная энергия элементарной ячейки каолинита	Значение энергий, кДж/моль	Изменение значения свободной энергии относительно начальной энергии, кДж/моль
Начальная свободная энергия (без воздействия СВЧ-поля)	- 2 536 233	0
Распространение СВЧ-поля перпендикулярно плоскости (100)	- 2 536 232	-1
Распространение СВЧ-поля перпендикулярно плоскости (010)	- 2 536 234	1
Распространение СВЧ-поля перпендикулярно плоскости (001)	- 2 536 234	1

Из результатов расчета следует, что под воздействием СВЧ-полей значение свободная энергия элементарной ячейки каолинита может, как увеличиваться, так и уменьшаться.

Из таблицы 1 следует, что максимальная свободная энергия элементарной ячейки каолинита наблюдается при распространении СВЧ-поля перпендикулярно плоскости (010) и (001), а минимальное при распространении перпендикулярно плоскости (100).

Для подтверждения результатов расчета свободной энергии элементарной ячейки под воздействием СВЧ-полей была рассчитана зонная структура каолинита без воздействия СВЧ-поля (рисунок 3.а), при распространении СВЧ-поля перпендикулярно плоскостям (100) (рисунок 3.б), (010) и (001) (рисунок 3.с). Так как величина свободной энергии элементарной ячейки для направления поля перпендикулярно плоскостям (010) и (001) равны, то их зонная структура изобразим на одном рисунке. Расчёт производился вдоль высокосимметричных направлений зонной диаграммы $E(\mathbf{k})$, отмеченных точками: $G(0,0,0)$, $F(0, 0.5, 0)$, $Q(0, 0.5, 0.5)$, $Z(0, 0, 0.5)$.

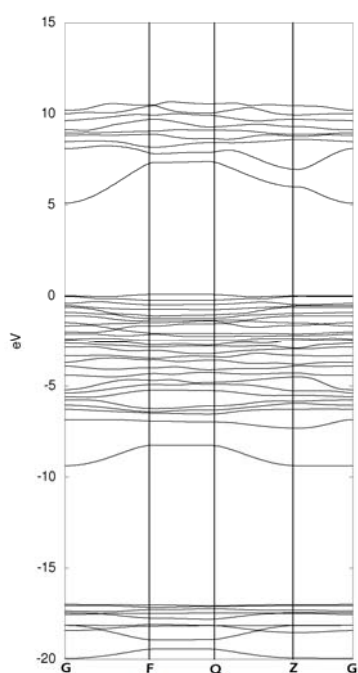


Рис. 3.а

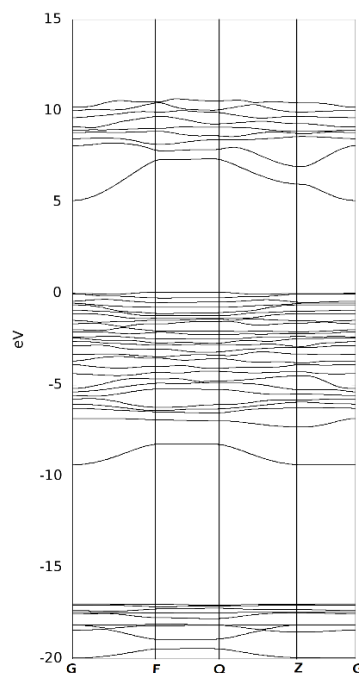


Рис. 3.б

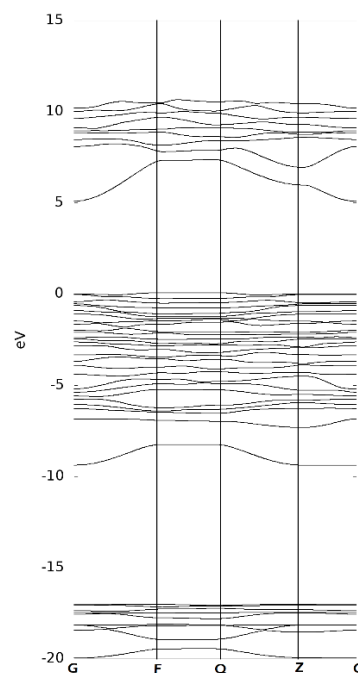


Рис. 3.с

Рис. 3.а – Зонная структура каолинита без воздействия СВЧ-поля; Рис. 3.б – Зонная структура каолинита при распространении СВЧ-поля перпендикулярно плоскостям (100); Рис. 3.с – Зонная структура каолинита при распространении СВЧ-поля перпендикулярно плоскостям (010) и (001)

Зонная структура каолинита без воздействия СВЧ-поля согласуется с результатом в [8, 9]. 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 1. Ширина запрещённой зоны для всех рассматриваемых случаев (рисунки 3.а, 3.б, 3.с) составляет 5,1 эВ.

Изменение свободной энергии элементарной ячейки каолинита в СВЧ-поле составляет всего несколько кДж/моль, то есть в данном случае нет разрыва ковалентных связей. Каолинитовые глины в СВЧ-поле выделяют только межплоскостную и адсорбционную воду. В результате воздействия СВЧ-поля на каолинитовые глины, межплоскостная и адсорбционная вода может перейти в газообразную фазу, при этом кристаллическая структура

каолинита остается невредимой. При некотором критическом внутреннем давлении водяных паров внутри минерала произойти разрушение материала взрывообразного характера. Данный результат может быть получен экспериментально.

Литература

1. Патент RU № 2670312, 10.01.2018.
2. Parodi, F. Microwave heating and the acceleration of polymerization processes // Proc. SPIE 4017, Polymers and Liquid Crystals, 1999, pp. 2–17.
3. Макаров, В.Н., Каныгина О.Н. К вопросу об аморфизации элементарной ячейки монтмориллонита в СВЧ-поле // Физическое материаловедение: IX Международная школа с элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 9-13 сентября 2019 года); Актуальные проблемы прочности: LXI Международная конференция, посвященная 90-летию процессора М.А. Криштала. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2019. С. 91–92.
4. Bish, D.L. Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K // Clays and Clay Minerals, 1993, Vol. 41, № 6, pp. 738–744.
5. Quezada, G.R., Rozas R.E., Toledo P.G. 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 // The Journal of Physical Chemistry C, 2019, Vol. 123, pp. 22971–22980.
6. Mercier, P.H.J., Page Y.L. Kaolin polytypes revisited ab initio // Acta Crystallographica, 2008, B64, pp. 131–143.
7. Hobbs, J.D. et al. All-atom ab initio energy minimization of the kaolinite crystal structure // American Mineralogist, 1997, Vol. 82, pp. 657–662.
8. Каспржицкий А.С., Лазоренко Г.И., Явна В.А. Моделирование ab initio электронной структуры слоистых алюмосиликатов // Инженерный вестник Дона, 2013, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1861

9. Ольховатов, Д.В., Ермолов К.М., Сулавко С.Н., Явна В.А. Исследование электрических свойств глинистых алюмосиликатов методами электрических измерений // Инженерный вестник Дона, 2018, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5527
 10. Hohenberg, P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review B, 1964, Vol. 136, No. 3B, pp. B864–B871.
 11. Kohn, W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Physical Review A, 1965, Vol. 140, № 4A, pp. A1133–A1138.
 12. Seregin, M. Computational Investigation of the intersystem crossing in photoactive BODIPY derivatives. Bachelor Thesis. 16.01.2020.
 13. Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Филяк М.М., Огерчук С.А. Структурно-морфологические особенности монтмориллонита, обработанного высокочастотным микроволновым полем // Физика и химия обработки материалов, 2019, №3, С. 5–12.
 14. Resta, R. Theory of the electric polarization in crystals // Ferroelectrics, 1992, Vol. 136, pp. 51–55.
 15. King-Smith, R.D., Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids // Physical Review B, 1993, Vol. 47, No. 3, pp. 1651–1654.
 16. Gonze, X., Ghosez Ph., Godby R.W. Density-Polarization Functional Theory of the Response of a Periodic Insulating Solid to an Electric Field // Physical Review Letters, 1995, Vol. 74, No. 20, pp. 4035–4038.
 17. Gonze, X., Ghosez, Ph., Godby, R.W. Density-Functional Theory of Polar Insulators // Physical Review Letters, 1997, Vol. 78, No. 2, pp. 294–297.
 18. Giannozzi, P., et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // Journal of Physics: Condensed Matter, 2017, Vol. 29, No. 46, P. 465901.
-

References

1. Patent RU № 2670312, 10.01.2018.
 2. Parodi, F. Proc. SPIE 4017, Polymers and Liquid Crystals, 1999, pp. 2–17.
 3. Makarov, V.N., Kanygina O.N. K voprosu ob amorfizatsii elementarnoy yacheyki montmorillonita v SVCH-pole. Fizicheskiye materialy: IX Mezhdunarodnaya shkola s elementami nauchnoy shkoly dlya molodezhi (Tol'yatti, 9-13 sentyabrya 2019 goda); Aktual'nyye problemy prochnosti: LXI Mezhdunarodnaya konferentsiya, posvyashchennaya 90-letiyu protsessora M.A. Krishtala. Tol'yatti: Izd-vo TGU (Rus), 2019. pp. 91–92.
 4. Bish, D.L. Clays and Clay Minerals, 1993, Vol. 41, № 6, pp. 738–744.
 5. Quezada, G.R., Rozas R.E., Toledo P.G. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, Vol. 123, pp. 22971–22980.
 6. Mercier, P.H.J., Page Y.L. Acta Crystallographica, 2008, B64, pp. 131–143.
 7. Hobbs, J.D. et al. American Mineralogist, 1997, Vol. 82, pp. 657–662.
 8. Kasprzhitsky A.S., Lazorenko G.I., Yavna V.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2013, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1861
 9. Ol'hovatov, D.V., Ermolov K.M., Sulavko S.N., Yavna V.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5527
 10. Hohenberg, P., Kohn W. Physical Review B, 1964, Vol. 136, No. 3B, pp. B864–B871.
 11. Kohn, W., Sham L.J. Physical Review A, 1965, Vol. 140, No. 4A, pp. A1133–A1138.
 12. Seregin, M. Computational Investigation of the intersystem crossing in photoactive BODIPY derivatives. Bachelor Thesis. 16.01.2020.
 13. Chetverikova A.G., Kanygina O.N., Filjak M.M., Ogerchuk S.A. Fizika i himija obrabotki materialov, 2019, №3, pp. 5–12.
 14. Resta, R. Ferroelectrics, 1992, Vol. 136, pp. 51–55.
-



15. King-Smith, R.D., Vanderbilt D. Physical Review B, 1993, Vol. 47, No. 3, pp. 1651–1654.
16. Gonze, X., Ghosez Ph., Godby R.W. Physical Review Letters, 1995, Vol. 74, No. 20, pp. 4035–4038.
17. Gonze, X., Ghosez, Ph., Godby, R.W. Physical Review Letters, 1997, Vol. 78, No. 2, pp. 294–297.
18. Giannozzi, P., et al. Journal of Physics: Condensed Matter, 2017, Vol. 29, No. 46, P. 465901.