

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕТАМОРФИЗМА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В КУБИЧЕСКУЮ

А.Г. Рябухин

## Введение

Метаморфизм (преобразование) как явление наблюдается не только при трансформации горных пород, но и в широко известных и используемых изоморфизме и полиморфизме. Приемы метаморфизма используются в математике, например, при превращении нелинейной зависимости в линейную.

Из семи кристаллических сингоний наиболее удобной для расчетов является кубическая.

В работах автора [1–3] изложены и обоснованы адекватностью со справочными (рентгеноструктурными) данными математические модели расчетов ионных радиусов и фрагментов структурных составляющих сложных (многокомпонентных) веществ.

В основе разрабатываемой гипотезы лежит следующее.

1. Для кристаллического вещества справедлива статистика Л. Больцмана (статистика в поле сил).

2. Между частицами (атомы, ионы, ассоциации и т.д.) осуществляется электромагнитное взаимодействие (закон Ш. Кулона).

Чисто математически из межструктурных расстояний ( $a, b, c$ ) и углов ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) для любой сингонии рассчитывается  $V$  – объем элементарной ячейки.  $\sqrt[3]{V} = d$  – межплоскостное расстояние в эффективной кубической сингонии.

В математической модели расчета эффективных ионных радиусов [3] используются две характеристики:  $\alpha$  – структурная константа и  $r_D$  – дебаевский радиус экранирования в кристаллическом веществе. Эти константы наряду с характерной для кубической сингонии включают «память» об исходной, т.е. являются комбинациями специфических структурных величин. В кубической сингонии наиболее жесткая конструкция – тетраэдр, потому в  $r_D$  должен входить  $r_{D(\text{ZnS})} = 17,581767$  [3] (ZnS – сфалерит). Объемная структурная постоянная, являющаяся произведением величин, меньших единицы, сама не превышает  $\frac{\sqrt{3}}{3} \approx 0,57735$ .

В модели эффективных ионных радиусов критериями достоверности расчетов являются постоянства радиусов катионов  $r_K$  и минимальных радиусов анионов [3]. Радиусы катионов остаются постоянными в конденсированных средах [3, 6]. В нашем случае критерий – постоянство минимального радиуса аниона. Здесь и далее линейный размер выражается в ангстремах ( $10^{-8}$  см).

## Результаты расчетов и их обсуждение

В качестве исследуемых веществ используем карбонаты щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba, Ra и Mg) (электронное строение ионов  $s^2p^6$ ), а так же Mn, Fe, Co, Ni ( $d^5 \dots 8$ ), кристаллизующихся в орторомбической, ромбоэдрической и гексагональной сингониях. Так, карбонаты Ca, Sr, Ba, Ra кристаллизуются в орторомбической сингонии, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni – в ромбоэдрической и эти же вещества – в гексагональной.

Орторомбическая сингония (ОР,  $P_{mcn}-4$ ) [4, 5, 7, 8].

Характеристики: периоды кристаллической решетки  $a, b, c$ .

Объем элементарной ячейки  $V = a \cdot b \cdot c$ .

Эффективное межплоскостное расстояние куба  $d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{abc}$ .

Эффективное межструктурное расстояние [3]  $r_p = \alpha d$ .

Дебаевский радиус экранирования [3]

$$r_D = 17,581767 f_1 f_2,$$

где  $f_1$  и  $f_2$  – функции зарядности и структуры в соответствующих сингониях и кубической.

Минимальный радиус аниона  $r_A^\circ (A - \text{CO}_3^{2-})$  [3]

$$r_A^\circ = -\frac{r_D r_K}{2(r_p - r_K)} + \sqrt{\left[\frac{r_D r_K}{2(r_p - r_K)}\right]^2 + r_D r_K} \quad (1)$$

В табл. 1 приведены исходные (справочные) данные по параметрам решеток и результаты расчетов. В качестве примера рассмотрим  $\text{CaCO}_3$  (аргонит) с периодами решетки  $a = 6,959$ ;  $b = 5,735$ ;  $c = 4,951$ .

$$d = \sqrt[3]{5,959 \cdot 5,735 \cdot 4,951} = \sqrt[3]{197,593742} = 5,82449$$

$$r_p = \alpha d; \alpha = \alpha_{\text{ОР}} \cdot \alpha_{\text{куб}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{4}{3\sqrt{3}} = 0,44444 \dots$$

$$r_D = r_{D(\text{ZnS})} \cdot f_{\text{ОР}} \cdot f_{\text{куб}} =$$

$$= 17,581767 \cdot 4(\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{\sqrt{6}}{2} = 63,053524$$

$$r_p = \frac{4}{9} \cdot 5,82449 = 2,58866, r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,01202$$

$$r_{\text{CO}_3^{2-}}^\circ = -\frac{63,053524 \cdot 1,01202}{2(2,58866 - 1,01202)} +$$

$$+ \sqrt{409,516253 + 63,811427} = -20,236508 + 21,75609 = 1,51959$$

Карбонаты орторомбической сингонии ( $P_{mcn}-4$ )

Вещество	$a$	$b$	$c$	$V$	$d$	$r_p$	$r_{CO_3^{2-}}^\circ$
CaCO <sub>3</sub> (арагонит)	6,959	5,735	4,951	197,59374	5,82449	2,58866	1,51959
SrCO <sub>3</sub>	4,505	8,417	6,092	231,00002	6,13579	2,72702	1,51959
BaCO <sub>3</sub> (витерит)	6,390	8,581	5,200	285,12947	6,58184	2,92526	1,51958
RaCO <sub>3</sub>	—	—	—	290,53187	6,62315	2,94362	*

\* Расчет по  $r_{CO_3^{2-}}^\circ = 1,51959$ .

По аналогичной схеме рассчитан  $r_{CO_3^{2-}}^\circ$  из данных для SrCO<sub>3</sub> и BaCO<sub>3</sub>. Для RaCO<sub>3</sub> в литературе [7] приводится только энтальпия образования. Из аналогии свойств проведен расчет  $r_p$ ,  $d$  и  $V$  для этого соединения. Из данных табл. 1 следует хорошее согласие в величинах  $r_{CO_3^{2-}}^\circ$ .

Ромбоэдрическая сингония (РЭ,  $R\bar{3}c-2$ ).

Характеристики:  $a$ ,  $\alpha^\circ$ .

$$V = a^3 f(\alpha^\circ),$$

где  $f(\alpha^\circ) = \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}$ .

$$d = \sqrt[3]{a^3 f(\alpha^\circ)}.$$

Катионы с электронным строением  $s^2 p^6$

$$r_p = \alpha d; \alpha = \alpha_{PЭ} \cdot \alpha_{куб} = (\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,517638.$$

$$r_D = r_{D(ZnS)} \cdot f_{PЭ} \cdot f_{куб} = 17,581767 \cdot 2\sqrt{6} = 86,132725.$$

Справочные данные и результаты расчетов приведены в табл. 2. Рассмотрим в качестве иллюстрации CaCO<sub>3</sub> (кальцит) с характеристиками решетки  $a = 6,3758$ ;  $\alpha^\circ = 46^\circ 6'$ .

$$f(\alpha^\circ) = 0,473588.$$

$$d = \sqrt[3]{6,3758^3 \cdot 0,473588} = \sqrt[3]{122,806410} = 4,97058.$$

$$r_p = \alpha d = 2,57296.$$

$$r_{CO_3^{2-}}^\circ = -\frac{86,132725 \cdot 1,01202}{2(2,57296 - 1,01202)} + \sqrt{761,209086 + 87,168040} = -27,921650 + 29,441239 = 1,51959.$$

Катионы с электронным строением  $d^8 \dots 8$

Дебаевский радиус экранирования катионов с незавершенной  $d$ -оболочкой отличается от  $r_D$  катионов с завершенными оболочками. В нашем случае

$$r_D = r_{D(ZnS)} \cdot f_{PЭ} \cdot f_{куб} = 17,581767 \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} = 54,137777.$$

$$\alpha = \alpha_{PЭ} \cdot \alpha_{куб} = (\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,517638.$$

Рассмотрим FeCO<sub>3</sub> (сидерит):  $a = 5,7657$ ;  $\alpha^\circ = 47^\circ 25'$ ;  $f(\alpha^\circ) = 0,496018$ .

$$d = \sqrt[3]{5,7657^3 \cdot 0,496018} = \sqrt[3]{95,07220} = 4,56406.$$

$$r_p = \alpha d = 0,517638 \cdot 4,56406 = 2,36253.$$

$$r_{CO_3^{2-}}^\circ = -\frac{54,137777 \cdot 0,75152}{2(2,36253 - 0,75152)} + \sqrt{159,450344 + 40,685622} = -12,627365 + 14,146942 = 1,51958.$$

Таблица 2

Карбонаты ромбоэдрической сингонии ( $R\bar{3}c-2$ )

Вещество	$a$	$\alpha^\circ$	$f(\alpha^\circ)$	$V$	$d$	$r_p$	$r_{CO_3^{2-}}^\circ$
MgCO <sub>3</sub>	5,5967	48°12'	0,509350	87,39109	4,43766	2,29711	1,51958
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	6,3758	46°06'	0,473588	122,80641	4,97058	2,57296	1,51959
MnCO <sub>3</sub>	5,852	47°45'	0,501690	99,89734	4,64058	2,40214	1,51958
FeCO <sub>3</sub> (сидерит)	5,7657	47°25'	0,496018	95,07220	4,56406	2,36253	1,51958
CoCO <sub>3</sub>	6,668	48°14'	0,509918	92,87168	4,52857	2,34416	1,51959
NiCO <sub>3</sub>	—	—	—	89,43156	4,47195	2,31485	*

\* Расчет по среднему  $r_{CO_3^{2-}}^\circ = 1,51958$ .

Таблица 3

Карбонаты гексагональной сингонии ( $R\bar{3}c-6$ )

Вещество	$a$	$c$	$a^2c$	$V$	$d$	$r_p$	$r_{CO_3^{2-}}^\circ$
MgCO <sub>3</sub>	4,529	14,843	304,45726	263,66772	6,41238	2,32697	1,51962
CaCO <sub>3</sub>	4,990	17,031	421,52413	365,05061	7,14690	2,59352	1,51956
MnCO <sub>3</sub>	4,905	15,932	383,30839	331,95480	6,92404	2,37596	1,51957
FeCO <sub>3</sub>	4,917	15,041	363,64459	314,92545	6,80356	2,33461	1,51956
CoCO <sub>3</sub>	4,861	15,012	354,72337	307,19945	6,74746	2,31536	1,51958
NiCO <sub>3</sub>	—	—	—	295,05836	6,65737	2,28445	*

\* Расчет по среднему  $r_{CO_3^{2-}}^\circ = 1,51958 \pm 0,00004$ .

Справочные данные и результаты расчетов помещены в табл. 2. Рассчитанные значения  $r_{CO_3^{2-}}^\circ$  хорошо согласуются между собой. Для NiCO<sub>3</sub> отсутствуют сведения о параметрах решетки. В табл. 2 приведены величины  $r_p$ ,  $d$  и  $V_{NiCO_3}$ , рассчитанные по изложенной методике с использованием  $r_{Ni^{2+}} = 0,69603$  и среднего  $r_{CO_3^{2-}}^\circ = 1,51959$ .

Гексагональная сингония ( $\Gamma$ ,  $R\bar{3}c-6$ ).

Характеристики: периоды кристаллической решетки  $a$  и  $c$ .

Объем элементарной ячейки  $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$ .

Катионы с электронным строением  $s^2p^6$

Результаты расчетов и справочные данные приведены в табл. 3. Рассмотрим CaCO<sub>3</sub>:  $a = 4,980$ ;  $c = 16,9967$ .

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} 4,980^2 \cdot 16,9967 = 365,051321.$$

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{365,051321} = 7,14690.$$

$$\alpha = \alpha_\Gamma \cdot \alpha_{\text{куб}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,362887.$$

$$r_D = r_{D(\text{ZnS})} \cdot f_\Gamma \cdot f_{\text{куб}} = 17,581767 \cdot 4(\sqrt{2}-1) \cdot 4 = 58,260850.$$

$$r_p = \alpha d = 0,362887 \cdot 7,14690 = 2,59352.$$

$$r_{CO_3^{2-}}^\circ = -\frac{58,26085 \cdot 1,01202}{2(2,59352 - 1,01202)} +$$

$$+\sqrt{347,482902 + 58,961145} =$$

$$= -18,640893 + 20,160458 = 1,51956.$$

Полученная величина хорошо согласуется с полученными ранее.

Катионы с электронным строением  $d^5 \dots 8$

$$\alpha = \alpha_\Gamma \cdot \alpha_{\text{куб}} = \frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{2}+1} \cdot 2 = 0,343146.$$

$$r_D = r_{D(\text{ZnS})} \cdot f_\Gamma \cdot f_{\text{куб}} = 17,581767 \cdot 4\sqrt{2} \cdot \frac{4}{3\sqrt{3}} = 76,562413.$$

Рассмотрим, как прежде FeCO<sub>3</sub>:  $a = 4,917$ ;  $c = 15,041$ .

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} 4,917^2 \cdot 15,041 = 314,925450.$$

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{314,925450} = 6,80356.$$

$$r_p = \alpha d = 0,343146 \cdot 6,80356 = 2,334461.$$

$$r_{CO_3^{2-}}^\circ = -\frac{76,563413 \cdot 0,75152}{2(2,33461 - 0,75152)} +$$

$$+\sqrt{330,248698 + 57,538185} =$$

$$= -18,172746 + 19,692305 = 1,51956.$$

Таким образом, и в этом случае величина  $r_{CO_3^{2-}}^\circ$  согласуется с полученными ранее.

**Заключение**

1. На примерах орторомбической, ромбоэдрической и гексагональной сингоний показана возможность метаморфизма сложных кристаллических структур в псевдокубическую.

2. Показана возможность расчета минимального радиуса сложного аниона из структурных характеристик различных сингоний. Эффективный минимальный радиус в кристаллах

$$r_{CO_3^{2-}}^\circ = 1,51959 \pm 0,00003 \text{ \AA}.$$

3. Показано, что в дебаевский радиус экранирования двухзарядных катионов во всех случаях входит тетраэдрический сомножитель

$$r_{D(\text{ZnS})} = 17,581767.$$

4. Показано, что дебаевский радиус экранирования различен для  $s^2p^6$  и  $d^1$ -катионов.

5. В псевдокубической решетке сохраняется «память» о прежней структуре, проявляющаяся количественно в величинах межчастичных расстояниях  $r_p$ .

**Литература**

1 Ryabukhin, A.G. *Effective ionic radii* / A.G. Ryabukhin / 7 *Высокотемпературные расплавы (РАН-ЧГТУ)*. - 1996. - №1 - С. 33-38.

---

2. Рябухин, А. Г. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей / А. Г. Рябухин // *Высокотемпературные расплавы (РАН—ЧГТУ)*. - 1996. - №1. - С. 39-41

3. Рябухин, А. Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Монография / А. Г. Рябухин. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. - 115 с.

4. Маркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / под ред. проф. Я. С. Уминского. - М. ГИФМЛ, 1961. - 863 с.

5. Матюшенко, И. Н. Кристаллические структуры двойных соединений / И. Н. Матюшенко. - М.. *Металлургия*, 1969 - 303 с.

6. Рябухин, А. Г. *Электрохимическая термодинамика и кинетика: монография* / А. Г. Рябухин. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001 - 91 с.

7. *Химическая энциклопедия*. - М.. СЭ - БРЭ. - 1995. - Т. 4. - 639 с.

8. *Справочник химика* / под ред. Б. П. Никольского. - Л.: Химия. ~ 1971. - Т. 1 - 1071 с.