
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В СТРУКТУРАХ МОНТМОРИЛЛОНИТА И ГАЛЛУАЗИТА

© 2020 г. М. Ю. Арсентьев¹, *, О. Ю. Голубева¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: ars21031960@gmail.com

Поступила в редакцию 03.06.2020 г.

После доработки 30.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Получение наноразмерных трубок и свитков представляет для науки огромный фундаментальный и практический интерес. В данной работе методом теории функционала электронной плотности исследована способность монслоев монтмориллонита и галлуазита скручиваться в наноразмерные свитки на примере изучения внутренних механических напряжений в них. В результате исследования выявлено, что механические напряжения присутствуют в обеих структурах, однако могут являться причиной скручивания лишь слоев галлуазита, вследствие особенностей структуры. Механические напряжения в монтмориллоните в ~2 раза больше, чем в галлуазите. Однако, симметричная структура монтмориллонита не способствует формированию наноразмерных свитков и трубок, в отличие от несимметричной структуры галлуазита.

Ключевые слова: наноразмерные свитки, наноразмерные трубки, монтмориллонит, галлуазит, теория функционала электронной плотности, механические напряжения

DOI: 10.31857/S0132665120060037

ВВЕДЕНИЕ

Глинистые минералы находят широкое применение в композитах, красках, буровых растворах, косметике и медицине.

В последнее время галлуазитовые нанотрубки рассматриваются исследователями как перспективные материалы для доставки лекарств [1]. Знание поверхностных взаимодействий, имеющих место в данных материалах, важно для оптимизации свойств в данной области применений. Галлуазит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) представляет собой алюмосиликатный глинистый минерал, обладающий трубчатой наноразмерной морфологией с внутренним, внешним и межслойным пространством. Данное свойство предоставляет ряд новых функциональных возможностей, благодаря доступности различных участков структуры для модификации, что позволяет расширить области применения данного материала [2, 3]. Кроме того, галлуазит доступнее и дешевле в сравнении с материалами с трубчатой морфологией на углеродной основе, получение которых в больших количествах в настоящее время недоступно [3].

Потребление высоких доз фармацевтических препаратов может вызвать побочные эффекты и проблемы с резистентностью. Проектирование и разработка новых модифицированных систем доставки лекарств привлекает больше внимания исследователей с целью поиска улучшенных терапевтических средств, позволяющих снизить частоту приема лекарств и повысить эффективность биологически активных лекарств

[4]. В качестве матриц, обеспечивающих адресную доставку лекарстве с пролонгированным выходом все чаще рассматривают глинистые минералы [5, 6], в частности – рассматриваемые в данной работе минералы с наноразмерной трубчатой морфологией [6].

Важной научной проблемой является поиск путей увеличения содержания галлузитовых наноразмерных трубок в продуктах реакции. С другой стороны, вопрос получения наноразмерных свитков на основе монтмориллонитов еще не был изучен, и такие наноразмерные свитки не были еще получены экспериментально. Оба вопроса имеют важное фундаментальное и практическое значение. Литературный обзор показывает, что среди причин формирования силикатных наноразмерных свитков и наноразмерных трубок важное значение имеют механические напряжения между составными частями слоев кристалла, обладающего слоистой структурой [7, 8].

Монтмориллонит $(\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}, \text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ является разновидностью смектитовых глинистых минералов, имеющих высокую катионообменную емкость (0.91–1.43 мэкв/г [9] в сравнении с галлузитом и каолинитом (0.11–0.16 мэкв/г) [10]. Отсюда следует, что посредством формирования наноразмерных свитков на основе монтмориллонита могут быть достигнуты наилучшие свойства.

Целью данного исследования является изучение механических напряжений, имеющих место в структурах монтмориллонита и галлузита, прочности связей между атомами различного сорта, а также их электронной структуры и распределений электронной плотности.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Компьютерное моделирование свойств объекта исследования проводилось с применением методов теории функционала электронной плотности. Использовались приближение обобщенного градиента (GGA, *generalized gradient approximation*) и параметризация PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [11], реализованные в программном пакете SIESTA [12, 13]. Данное приближение использует как электронную плотность, так и градиент электронной плотности для расчета полной энергии основного состояния системы [11]. Энергия обрезания составляла 350 Ry. Энергия обрезания – критерий, который ограничивает число плоских волновых функций. Данные функции используются в качестве базисных функций для представления волновой функции в расчете. Теоретически, для получения точного ответа требуется бесконечное число базисных функций. Однако это неосуществимо в вычислительном отношении, и в расчетах вводится ограничение, которое задается энергией обрезания. В расчете использовалась сетка *k*-точек размером $4 \times 2 \times 1$ [14]. В данном случае набор *k*-точек – это набор точек в обратном пространстве, по которому производится интегрирование математических функций.

Зависимость полной энергии системы от параметров решетки была получена путем приложения к кристаллическим ячейкам исследуемых материалов растягивающих и сжимающих напряжений (0–6 ГПа).

Далее нами было произведено исследование механических напряжений, возникающих между составными частями слоев. Были произведены релаксации геометрии составляющих слоя, образованных тетраэдрами или октаэдрами, используя водород для насыщения оборванных связей (см. также работу Д’Арко и др. [8]). В данном случае составляющая, образованная октаэдрами MgO_6 , подобна слою брусита.

Для построения кривых парциальной плотности состояний, зонной структуры и электронной плотности нами использовались наборы программ *Sies2xsf*, *fmpdos*, *rho2xsf*, *xv2xsf*, *gnubands*, доступные на web-ресурсе Андрея Потникова [15].

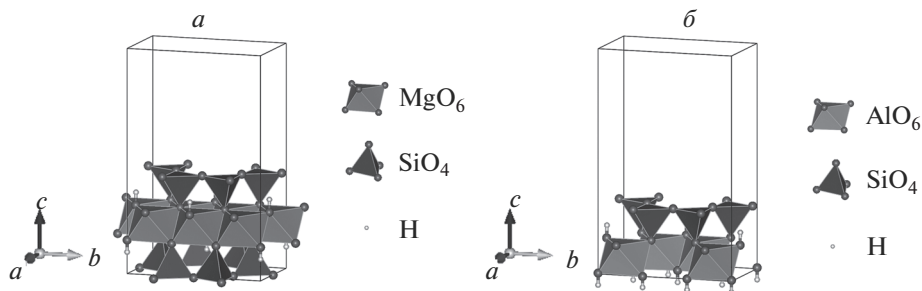


Рис. 1. Внешний вид ячеек, использовавшихся для исследования свойств монтмориллонита (а) и галлузита (б) методом компьютерного моделирования (программный пакет SIESTA) [12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термин “слой” может, по существу, применяться для любой частицы, имеющей толщину в диапазоне от 1 нм до суб-микрометра, следовательно, данному требованию может удовлетворять широкий спектр материалов от графена до пластинчатых полимеров. Однако термин “неорганический слой” обычно применяется для тонких слоев или монослоев с толщиной менее нескольких нанометров, которые могут быть получены расслаиванием неорганических кристаллов со слоистой структурой.

Неорганические нанослои, полученные методом отслаивания от неорганических кристаллов, обладают характеристиками, отличающимися от характеристик типичных неорганических наночастиц. В идеальном случае нанослои представляют из себя монослои или несколько слоев исходного кристалла со слоистой структурой. Монослой является наименьшей структурной единицей кристалла со слоистой структурой. Монослои обладают анизотропией свойств.

Нанослои способны формировать ребристую поверхность, образуя складки, вследствие присущей им пластичности.

Структурная единица кристалла обладает структурой кристаллического вещества. Данное свойство позволяет создавать новые макроскопические структуры на основе данных объектов и стимулируют разработку широкого спектра новых материалов. В настоящее время имеется широкий спектр слоистых материалов, которые можно использовать для получения нанослоев.

В процессе исследования нами использовались ячейки, изображенные на рис. 1. Структуры монтмориллонита и галлузита состоят из составляющих, образованных тетраэдрами и октаэдрами. В структуре монтмориллонита составляющая, образованная октаэдрами, подобна бруиту. Данный слой объединяется с тетраэдрическим слоем на основе дитригональных колец диоксида кремния, посредством совместного использования апикального атома кислорода. В слое галлузита составляющие, образованные октаэдрами, AlO₆ и тетраэдрами SiO₄, представляют из себя дитригональные кольца. Слои также объединяются посредством совместного использования апикального атома кислорода. Однако в данной структуре наложением одного тетраэдрического и одного октаэдрического наблюдается отсутствие симметрии вдоль оси *c* (рис. 1б). Различие между равновесными параметрами решетки слоев, составляющих данную структуру, приводит к образованию наноразмерных трубок [16].

Расчет механических напряжений между слоями, составляющими структуры монтмориллонита и галлузита, проводился нами с использованием оптимизации геометрии изолированных октаэдрических и тетраэдрических слоев, при параметрах решет-

Таблица 1. Рассчитанные значения механических напряжений между составляющими слоя монтмориллонита, образованными тетраэдрами и октаэдрами

σ_{ij} , ГПа	x	y	z
x	2.05	0.00	0.00
y	0.00	2.03	0.00
z	0.00	0.00	0.00

Таблица 2. Рассчитанные значения механических напряжений между составляющими слоя галлуазита, образованными тетраэдрами и октаэдрами

σ_{ij} , ГПа	x	y	z
x	1.03	0.00	0.00
y	0.00	0.87	0.00
z	0.00	0.00	0.00

ки, соответствующих монтмориллониту и галлуазиту. Результаты расчета представлены в табл. 1, 2. Из значений, приведенных в таблицах, следует, что механические напряжения в монтмориллоните ~ 2 раза больше, чем в галлуазите. Однако наноразмерные свитки и трубки наблюдаются лишь в случае галлуазита, вследствие особенностей структуры. Дополнительно стоит отметить анизотропию механических напряжений (при рассмотрении структуры вдоль осей a и b) для галлуазита, и отсутствие анизотропии для монтмориллонита. В целом величины механических напряжений в данных структурах находятся в интервалах (0.87–2.05 ГПа).

На рис. 1, 2 приведены зависимости полной энергии системы от параметров решетки для монтмориллонита, галлуазита, изолированных тетраэдрического и октаэдрического слоев, составляющих данные структуру. Из анализа приведенных данных также следует, что объемный модуль упругости монтмориллонита выше, чем у тетраэдрических и октаэдрических слоев; тогда как в случае галлуазита значения равны между собой. Данный результат свидетельствует о повышении прочности монтмориллонита при формировании его из слоев, составляющих данную структуру.

Стоит отметить, что в недавнем исследовании Gaug и др. [17] были синтезированы наноразмерные свитки на основе слоев монтмориллонита. В данной работе впервые был описан процесс изготовления наноразмерных свитков цилиндрической формы, аналогичных природным галлуазитовым нанотрубкам. Использовался монтмориллонит с нанокристаллами на основе целлюлозы, допированными Pd и γ -Fe₂O₃. Данные нанокристаллы использовались в качестве структурно-направляющих агентов. Электростатическое взаимодействие между отрицательно заряженной поверхностью нанослоев и γ -Fe₂O₃ привело к образованию наноразмерных свитков. Авторы отметили влияние среды прокаливания: формирование наноразмерных свитков происходило только в воздушной среде, в то время как в среде азота наноразмерные свитки не образовывались. Была исследована способность адсорбировать молекулы водорода и восстанавливать H₂O₂ в щелочной среде. Данные свойства оказались сопоставимыми с таковыми для галлуазита. Таким образом, можно отметить, что скручивание монослоев монтмориллонита в наноразмерные свитки возможно. Очевидно, рассчитанные нами значения механических напряжений при этом не являются препятствием для данного процесса.

Имеются несколько сообщений о формировании криволинейной поверхности монослоев монтмориллонита [18–20]. Изгиб и разрушение алюмосиликатных слоев в полимерных матрицах является широко распространенным явлением, однако особен-

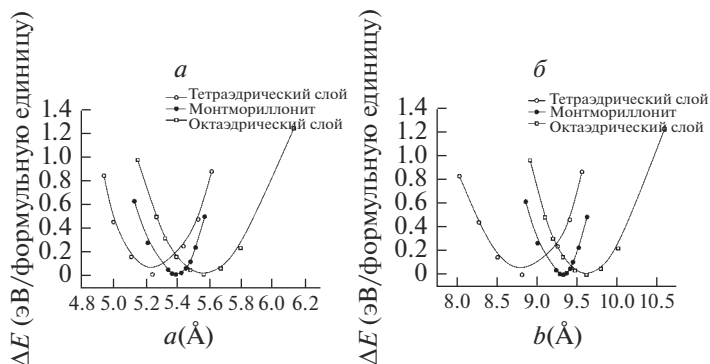


Рис. 2. Зависимость полной энергии системы (на формульную единицу) от параметров решетки для монтмориллонита и составляющих слоя данной слоистой структуры, образованных тетраэдрами и октаэдрами. Значения полной энергии приведены к нулю.

ности данного процесса изучены недостаточно. В [20] изучался данный процесс для слоев монтмориллонита в эпоксидных и эластомерных полимерных матрицах. Авторы обнаружили наличие у слоев монтмориллонита радиусов кривизны, превышающих сотни нанометров, а также отметили, что небольшая доля слоев с высокой кривизной может быть увеличена путем экструзии. Как показано в [19], изгиб отдельных слоев для большинства силикатных минералов требует сравнительно небольших энергий. Значения энергии, необходимой для достижения радиуса кривизны 20 нм составляет порядка $10 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$. Слои способны изгибаться вплоть до очень высоких значений кривизны перед тем, как начнется разрушение [20]. В [20] обнаружили, что способность изгибаться для монослоев глинистых минералов анизотропна в разных направлениях.

Таким образом, можно отметить, что в экспериментальных работах изгиб слоев монтмориллонита возможен с помощью целого ряда методов и в широком диапазоне условий. Тем не менее, именно в [17] впервые были синтезированы наноразмерные свитки на основе слоев монтмориллонита.

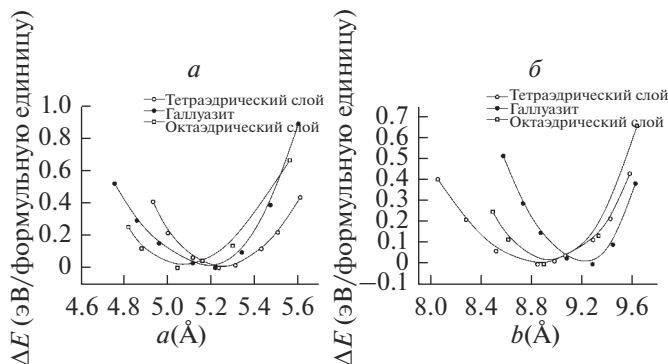


Рис. 3. Зависимость полной энергии системы (на формульную единицу) от параметров решетки для галлузита и составляющих слоя данной слоистой структуры, образованных тетраэдрами и октаэдрами. Значения полной энергии приведены к нулю.

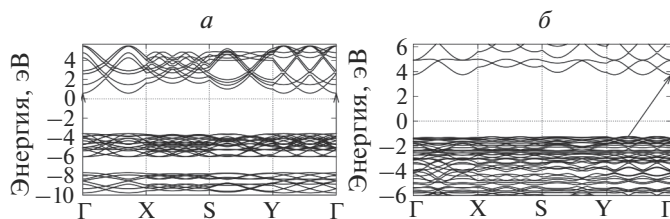


Рис. 4. Зонная структура для (а) составляющей слоя галлуазита, образованной октаэдрами (б) галлуазита. Уровень Ферми – ноль энергий.

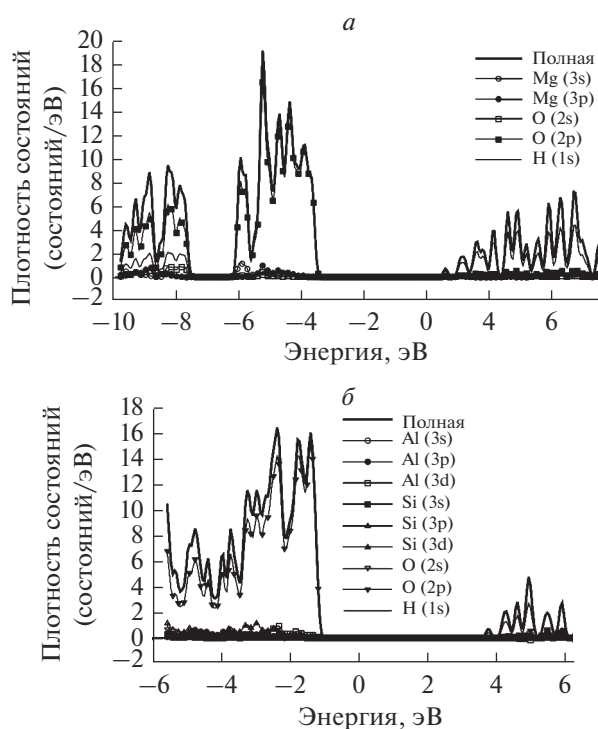


Рис. 5. Плотность состояний для (а) составляющей слоя галлуазита, образованной октаэдрами (б) галлуазита. Уровень Ферми – ноль энергий.

В целях исследования электронной структуры, а также связей между атомами различного сорта, нами было произведено расчет парциальной плотности состояния (рис. 4–9). Расчет проводился только для составляющей слоя галлуазита, образованной октаэдрами и галлуазита. Данные для монтмориллонита были получены другими авторами, например, работы [21–23].

На рис. 4 представлены результаты расчета зонной структуры для составляющей слоя галлуазита, образованной октаэдрами и галлуазита, представляющего собой изолированный октаэдрический слой. Для удобства проведения анализов результатов

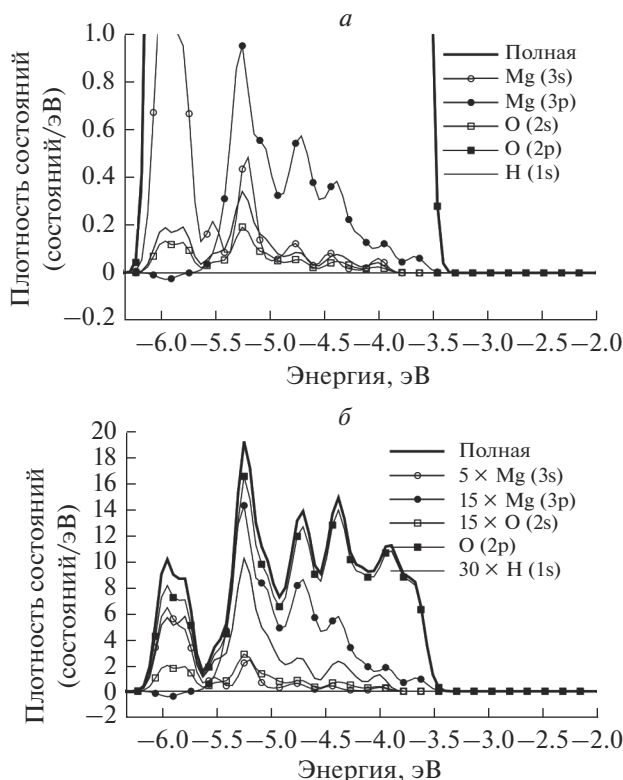


Рис. 6. Плотность состояний для составляющей слоя галлуазита, образованной октаэдрами (увеличенный фрагмент рис. 5а) в реальном масштабе (а). Уровень Ферми – ноль энергий. Плотность состояний со вкладом от Mg-3p и O-2s, увеличенными в 15 раз; Mg-3s, H-1s – в 5 и 30 раз соответственно (б).

расчета электронных структур уровень Ферми был смещен в 0 эВ. Согласно нашим исследованиям, составляющая слоя галлуазита, образованная октаэдрами – прямозонный широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 4.21 эВ (рис. 4а).

Для галлуазита потолок валентной зоны находится в точке, которая находится в промежутке между точками Υ и Γ , а дно зоны проводимости находится в точке Γ . Таким образом галлуазит – непрямозонный диэлектрик с шириной запрещенной зоны 6.09 эВ (рис. 4б). Монтмориллонит представляет из себя прямозонный широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 5.39 эВ [21–23].

Полная и парциальная плотности состояний для составляющей слоя галлуазита, образованной октаэдрами и галлуазита представлены на рис. 5–9. На рис. 5 представлены увеличенные фрагменты валентной зоны для составляющей слоя галлуазита, образованной октаэдрами (интервал от –10 до –3). Данный интервал представлен в реальном масштабе (рис. 5а) и с коэффициентами, домножающими значения для орбиталей различного вида, в целях наглядности (рис. 5б) состоит из O-2p, H-1s и с незначительным вкладом O-2s и орбиталей магния (рис. 5а). На основании данных зависимостей может быть выявлен преимущественный вклад H-1s орбиталей. Для галлуазита валентная зона в интервале от –6 до –1 состоит преимущественно из O-2p орбиталей, а зона проводимости (интервал от 3 до 6 эВ) – H-1s орбиталей (рис. 5б). На рис. 6 представлены увеличенные фрагменты валентной зоны для составляющей слоя

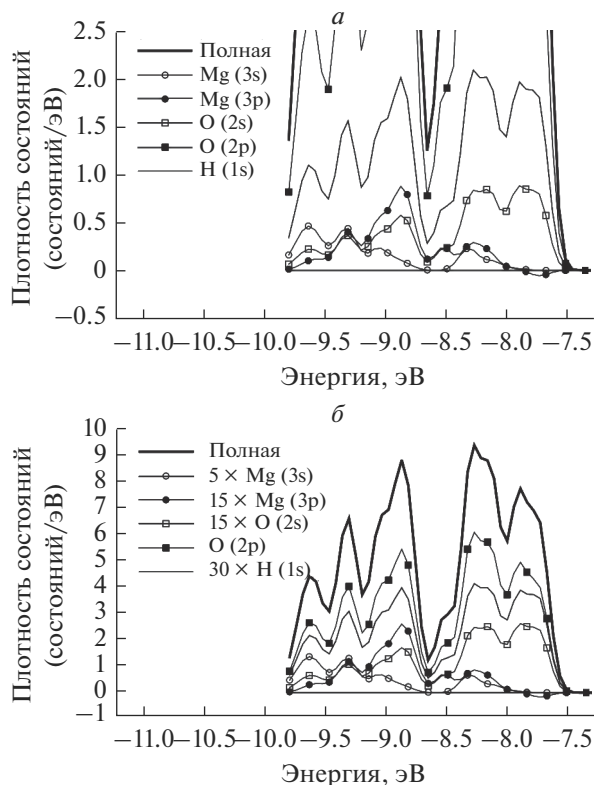


Рис. 7. Плотность состояний для составляющей слоя галлузита, образованной октаэдрами (увеличенный фрагмент рис. 5а) в реальном масштабе (а). Уровень Ферми – ноль энергий. Плотность состояний со вкладом от Mg-3s, Mg-3p и O-2s, увеличенными в 3 раза, и H-1s – в 2 раза (б).

галлузита, образованной октаэдрами (интервал от -6 до -2 эВ). Данный интервал представлен в реальном масштабе (рис. 6а) и с коэффициентами, домножающими значения для орбиталей различного вида, в целях наглядности (рис. 6б). На основании данных зависимостей может быть выявлена ярко выраженная орбитальная гибридизация между орбиталями всех рассмотренных нами типов атомов. В интервале от -7.5 до -10 эВ наблюдается аналогичная ситуация (рис. 7). Для валентной зоны галлузита можно отметить наличие Al-3d-O-2p, Al-3p-O-2p, Si-3d-O-2p, Si-3p-O-2p, и незначительной H-1s-O-2p гибридизаций. Из данных результатов следует, что прочность связи между атомами H и O снижается для галлузита в сравнении с составляющей слоя галлузита, образованной октаэдрами, а также менее выраженную гибридизацию между атомами различного сорта. Однако, во многих рассмотренных нами выше случаях для обоих рассмотренных материалов наблюдается слабая ковалентная связь. Предположительно образуется связь преимущественно ионного характера.

На рис. 10 представлено распределение электронной плотности для монтмориллонита и галлузита. Из сравнения данных распределений следует, что ковалентность связи Al-O сопоставима с ковалентностью связи Si-O в галлузите (рис. 10б, фрагмент В). Данный результат согласуется с результатами [19]. В случае же монтмориллонита наблюдается меньшая ковалентность связи Mg-O в сравнении с Si-O (рис. 10а, фрагмент А). Данное обнаруженное нами свойство хорошо согласуется с предположе-

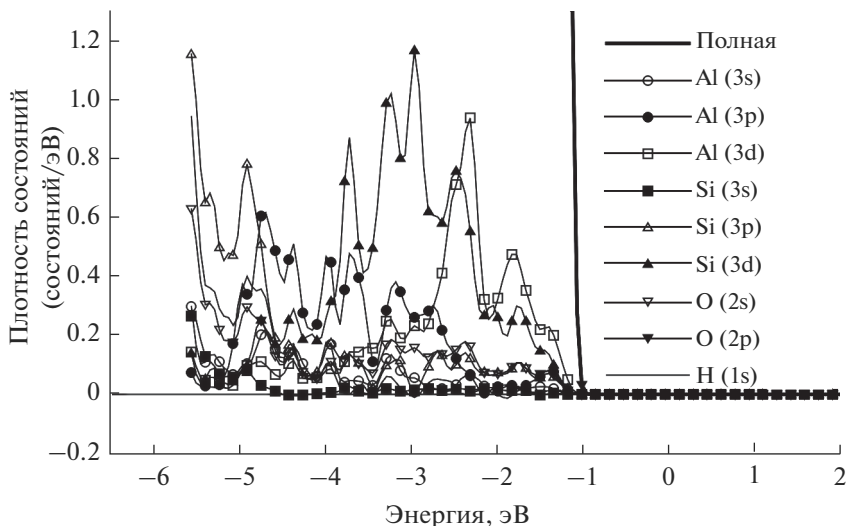


Рис. 8. Плотность состояний для галлуазита (увеличенный фрагмент рис. 5б). Уровень Ферми – ноль энергий.

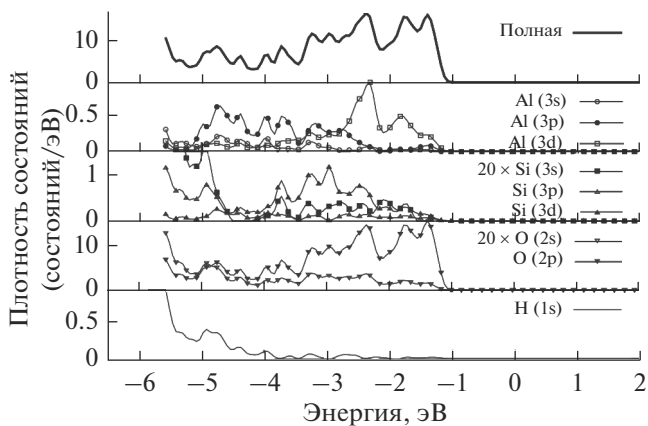


Рис. 9. Плотность состояний для галлуазита (увеличенный фрагмент рис. 5б). Уровень Ферми – ноль энергий.

нием авторов [7] о высокой гибкости связей Mg–O и высокой жесткости связей Si–O. Можно отметить ярко выраженную способность атомов кислорода перетягивать на себя электроны от атомов магния, алюминия, кремния. Для связи O–H данное свойство не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был произведен расчет с использованием 31 ячейки, в том числе с полной оптимизацией геометрии. Кристаллические ячейки исследуемых материалов подвергались растягивающим и сжимающим напряжениям (0–6 ГПа). Выявлено, что механические напряжения в монтмориллоните в ~2 раза больше, чем в галлуазите. Однако наноразмерные свитки и трубки наблюдаются лишь в случае галлуазита,

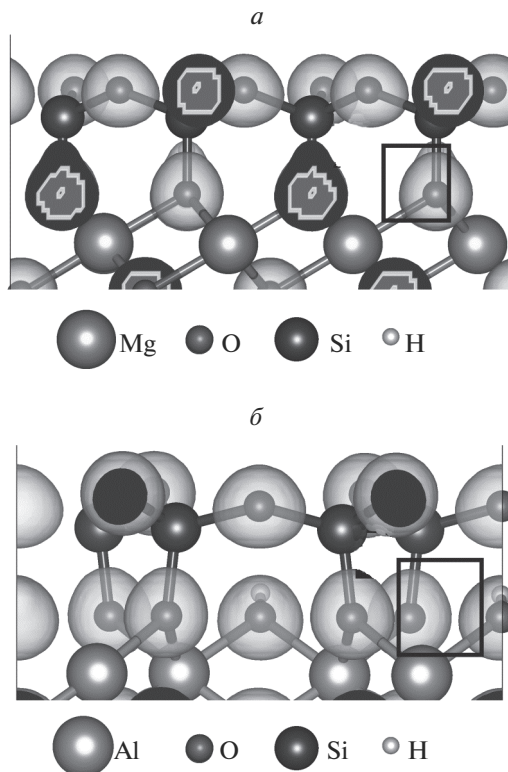


Рис. 10. Распределения валентной электронной плотности для монтмориллонита (*a*) и галлуазита (*b*). Изоперевность построена для $0.12 e \cdot \text{Å}^{-3}$.

вследствие особенностей структуры. В случае если в экспериментальных работах будет обнаружено скручивание слоев монтмориллонита, то внутренние механические напряжения не следует рассматривать в качестве основной причины. Получены графики плотности состояний и зонная структура для галлуазита и составляющей слоя галлуазита, образованной октаэдрами. На основании данных графиков исследована прочность связи между атомами различного сорта.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00156.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spepi A.* Experimental and DFT characterization of halloysite nanotubes loaded with salicylic acid // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. № 47. P. 26759–26769.
2. *Yuan P.* Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. № 40. P. 15742–15751.
3. *Yuan P., Tan D., Annabi–Bergaya F.* Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects // *Appl. Clay Sci.* 2015. V. 112–113. P. 75–93.
4. *Viseras C., Cerezo P., Sanchez R., Salcedo I., Aguzzi C.* Current challenges in clay minerals for drug delivery // *Appl. Clay Sci.* 2010. V. 48. № 3. P. 291–295.
5. *Awad M.E., López–Galindo A., Setti M., El–Rahmany M.M., Iborra C.V.* Kaolinite in pharmaceuticals and biomedicine // *Int. J. Pharm.* 2017. V. 533. № 1. P. 34–48.
6. *Yendluri R., Otto D.P., De Villiers M.M., Vinokurov V., Lvov Y.M.* Application of halloysite clay nanotubes as a pharmaceutical excipient // *Int. J. Pharm.* 2017. V. 521. № 1–2. P. 267–273.

7. Demichelis R., De La Pierre M., Mookherjee M., Zicovich–Wilson C.M., Orlando R. Serpentine polymorphism: A quantitative insight from first-principles calculations // *CrystEngComm*. 2016. V. 18. № 23. P. 4412–4419.
8. D'Arco P., Noel Y., Demichelis R., Dovesi R. Single-layered chrysotile nanotubes: A quantum mechanical ab initio simulation // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. № 20.
9. Zartman G.D., Liu H., Akdim B., Pachter R., Heinz H. Nanoscale tensile, shear, and failure properties of layered silicates as a function of cation density and stress // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. № 4. P. 1763–1772.
10. Ryan P.C., Huertas F.J., Hobbs F.W.C., Pincus L.N. Kaolinite and halloysite derived from sequential transformation of pedogenic smectite and kaolinite-smectite in a 120 ka tropical soil chronosequence // *Clays Clay Miner.* 2016. V. 64. № 5. P. 639–667.
11. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
12. Soler J.M. “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 11. P. 8617–8624.
13. Sánchez-Portal D., Junquera J., Paz Ó., Artacho E. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2001. V. 64. № 23. P. 1–9.
14. Pack J.D., Monkhorst H.J. Special Points for Brillouin Zone Integrations // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 16. № 4. P. 1748–1749.
15. Postnikov A. <http://www.home.uni-osnabrueck.de/apostnik/download.html>
16. Wu Y., Zhang Y., Ju J., Yan H., Huang X., Tan Y. “Advances in Halloysite nanotubes-polysaccharide nanocomposite preparation and applications // *Polymers (Basel)*. 2019. V. 11. № 6.
17. Gaur S.S., Dhar P., Narendren S., Sakurai S., Kumar A., Katiyar V. Fabrication and characterization of clay nanoscrolls and stable zerovalent iron using montmorillonite // *Appl. Clay Sci.* 2020. V. 193. № January. P. 105670.
18. Fu Y.T., Zartman G.D., Yoonessi M., Drummy L.F., Heinz H. Bending of layered silicates on the nanometer scale: Mechanism, stored energy, and curvature limits // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 45. P. 22292–22300.
19. Heinz H. Clay minerals for nanocomposites and biotechnology: surface modification, dynamics and responses to stimuli // *Clay Miner.* 2012. V. 47. № 2. P. 205–230.
20. Sato H., Yamagishi A., Kawamura K. “Molecular simulation for flexibility of a single clay layer // *Clay Miner.* 2012. V. 47. № 2. P. 205–230.
21. Ferreira C.R., Pulcinelli S.H., Scolfaro L., Borges P.D. Structural and Electronic Properties of Iron-Doped Sodium Montmorillonite Clays: A First-Principles DFT Study, 2019.
22. Li H., Bian L., Dong F., Li W., Song M., Nie J. Applied Clay Science DFT and 2D-CA methods unravelling the mechanism of interfacial interaction between amino acids and Ca-montmorillonite // *Appl. Clay Sci.* 2019. V. 183. № January. P. 105356.
23. Jain A. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // *APL Mater.* 2013. V. 1. № 1. P. 011002.