

УДК 519.713 + 539.216.1

© 2012 г. М.С. Сычев

(Амурский государственный университет, Благовещенск)

ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ КОМПАКТНОСТИ СЛОЖНЫХ КУБИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Предлагается метод численного расчета коэффициента компактности, в основе которого лежит способ компактного описания координат пространственных узлов кристаллической решетки. Рассмотрены и проанализированы результаты вычислений коэффициента компактности для сложных решеток кубической сингонии.

Ключевые слова: коэффициент компактности, численный метод, способ компактного описания, координационный слой, сложная кубическая решетка.

Введение

Компьютерное моделирование является мощнейшим инструментом для изучения сложных систем, состоящих из множества объектов. К таким системам можно отнести, например, кристаллическую структуру, представленную частицами: атомами, ионами, молекулами, расположенными в определенном порядке. При вычислении требуемых характеристик заданной точности количество рассматриваемых объектов изменяется на порядки, т.е. при исследовании сложных систем необходимо обрабатывать огромное количество исходных данных – таких как координаты расположения частиц, их заряды и др. [1 – 5].

Следовательно, создание новых моделей и алгоритмов, позволяющее упростить изучение сложной системы, является важнейшим аспектом компьютерного моделирования. Необходимо отметить, что в данной работе под понятием «сложная кристаллическая решетка кубической сингонии» подразумевается кристаллическая структура, обладающая элементарной ячейкой кубической сингонии, имеющая структурную формулу и относящаяся к одному из трех видов решетки Бравэ: примитивной, объемно-центрированной или гранецентрированной.

Прикладной расчет коэффициента компактности флюорита

Для определения коэффициента компактности γ воспользуемся выражением, представленным ниже (1):

$$\gamma = \frac{N}{V}, \quad (1)$$

где N – количество формульных единиц в рассматриваемом объеме; V – объем.

Таким образом, для определения γ необходимо знать объем и количество расположенных в нем формульных единиц. Рассмотрим сложную гранецентрированную кристаллическую решетку кубической сингонии типа CaF_2 (рис. 1а).

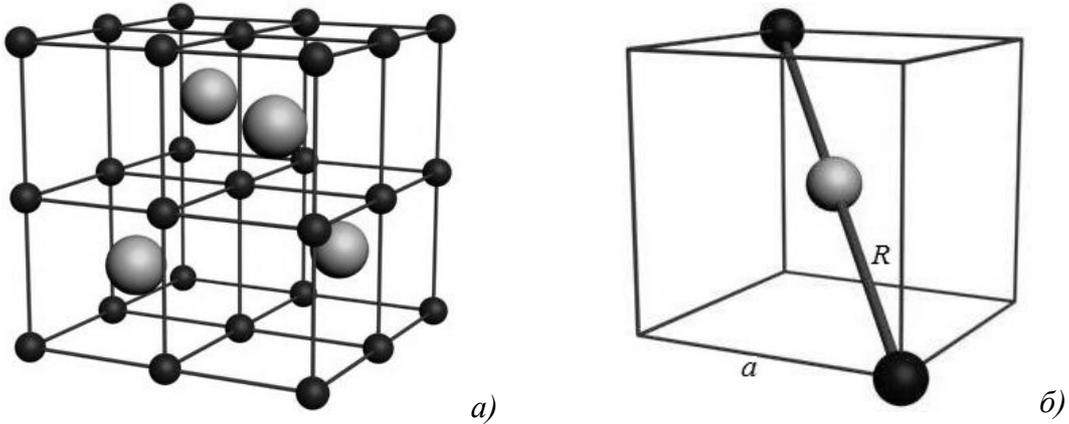


Рис. 1. Элементы кристаллической решетки соединений типа CaF_2 :
 а) структура кристаллической решетки;
 б) пространственная ячейка, образующая решетку.

В структурном типе флюорита также кристаллизуются различные оксиды: AmO_2 , GeO_2 , Li_2O , Na_2O и другие соединения [6]. Прimitивные и базисные векторы, описывающие рассматриваемую кристаллическую структуру, имеют вид:

$$A_1 = \frac{1}{2}aY + \frac{1}{2}aZ, \quad A_2 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2}aZ, \quad A_3 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2}aY; \quad (2)$$

$$B_1 = 0(4a)(Ca),$$

$$B_2 = \frac{1}{4}A_1 + \frac{1}{4}A_2 + \frac{1}{4}A_3 = \frac{1}{4}aX + \frac{1}{4}aY + \frac{1}{4}aZ (8c)(F), \quad (3)$$

$$B_3 = -\frac{1}{4}A_1 - \frac{1}{4}A_2 - \frac{1}{4}A_3 = -\frac{1}{4}aX - \frac{1}{4}aY - \frac{1}{4}aZ (8c)(F).$$

Таким образом, учитывая (3), представим графически образующую решетки, которая состоит из одной формульной единицы и представлена на (рис. 1б).

Из восьми кубов, составляющих элементарную ячейку, только в четырех расположено по одной формульной единице, поэтому общее количество формульных единиц, находящихся в рассматриваемом объеме, равно четырем. При этом, зная величину расстояния между соседними ионами R , воспользовавшись общими стереометрическими формулами, нетрудно определить значение длины ребра его образующей, а также общий объем:

$$a = \frac{2R}{\sqrt{3}}; \quad V = 8 \left(\frac{2R}{\sqrt{3}} \right)^3. \quad (4)$$

Получив значение объема и количества формульных единиц, можно вычислить конкретное значение коэффициента компактности для рассматриваемой кристаллической структуры:

$$\gamma = 4 \frac{3\sqrt{3}}{64} = \frac{3\sqrt{3}}{16}. \quad (5)$$

Расчет коэффициента компактности куприта

Кристаллическая структура типа Cu_2O относится к примитивной кубической решетке (рис. 1а).

Примитивные и базисные векторы имеют следующий вид:

$$A_1 = aX, \quad A_2 = aY, \quad A_3 = aZ; \quad (6)$$

$$B_1 = 0(4b)(Cu), \quad B_2 = \frac{1}{2}A_2 + \frac{1}{2}A_3 = \frac{1}{2}aY + \frac{1}{2}aZ (4b)(Cu),$$

$$B_3 = \frac{1}{2}A_1 + \frac{1}{2}A_3 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2}aZ (4b)(Cu),$$

$$B_4 = \frac{1}{2}A_1 + \frac{1}{2}A_2 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2}aY (4b)(Cu), \quad (7)$$

$$B_5 = \frac{1}{4}A_1 + \frac{1}{4}A_2 + \frac{1}{4}A_3 = \frac{1}{4}aX + \frac{1}{4}aY + \frac{1}{4}aZ (2a)(O),$$

$$B_6 = \frac{3}{4}A_1 + \frac{3}{4}A_2 + \frac{3}{4}A_3 = \frac{3}{4}aX + \frac{3}{4}aY + \frac{3}{4}aZ (2a)(O).$$

Таким образом, можно получить образующую кристаллической решетки типа куприт и представить ее графически (рис. 2б).

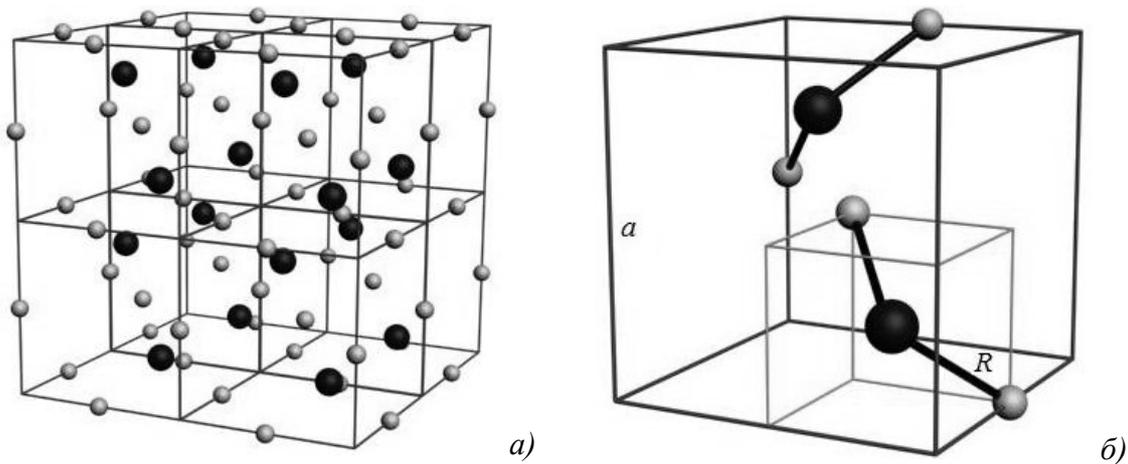


Рис. 2. Элементы кристаллической решетки соединений типа Cu_2O :

а) структура кристаллической решетки;

б) пространственная ячейка, образующая решетку.

При этом общий объем рассматриваемого куба, учитывая, что элементарная ячейка куприта включает восемь элементарных кубов, (см. рис. 2а) равны:

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}; \quad V = 8 \left(\frac{4R}{\sqrt{3}} \right)^3. \quad (8)$$

Однако в отличие от флюорита, куприт содержит в каждом образующем кубе по две формульные единицы, следовательно, общее число формульных единиц, находящихся в разбираемом объеме, равно 16, а коэффициент компактности:

$$\gamma = 16 \frac{3\sqrt{3}}{64} = \frac{3\sqrt{3}}{4}. \quad (9)$$

Расчет коэффициента компактности кристобалита

Кристобалит SiO_2 кристаллизуется в кубической сингонии и относится к гранецентрированной решетке Бравэ (рис. 3а).

Примитивные и базисные векторы имеют следующий вид:

$$A_1 = \frac{1}{2}aY + \frac{1}{2}aZ, \quad A_2 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2}aZ, \quad A_3 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2}aY; \quad (10)$$

$$B_1 = \frac{1}{8}A_1 + \frac{1}{8}A_2 + \frac{1}{8}A_3 = \frac{1}{8}aX + \frac{1}{8}aY + \frac{1}{8}aZ (8a)(Si),$$

$$B_2 = -\frac{1}{8}A_1 - \frac{1}{8}A_2 - \frac{1}{8}A_3 = -\frac{1}{8}aX - \frac{1}{8}aY - \frac{1}{8}aZ (8a)(Si),$$

$$B_3 = 0(16c)(O),$$

$$B_4 = \frac{1}{2}A_1 = \frac{1}{4}aY + \frac{1}{4}aZ (16c)(O), \quad (11)$$

$$B_5 = \frac{1}{2}A_2 = \frac{1}{4}aX + \frac{1}{4}aZ (16c)(O),$$

$$B_6 = \frac{1}{2}A_3 = \frac{1}{4}aX + \frac{1}{4}aY (16c)(O).$$

Таким образом, можно получить образующую кристаллической решетки типа кристобалит и представить ее графически (рис. 3 б).

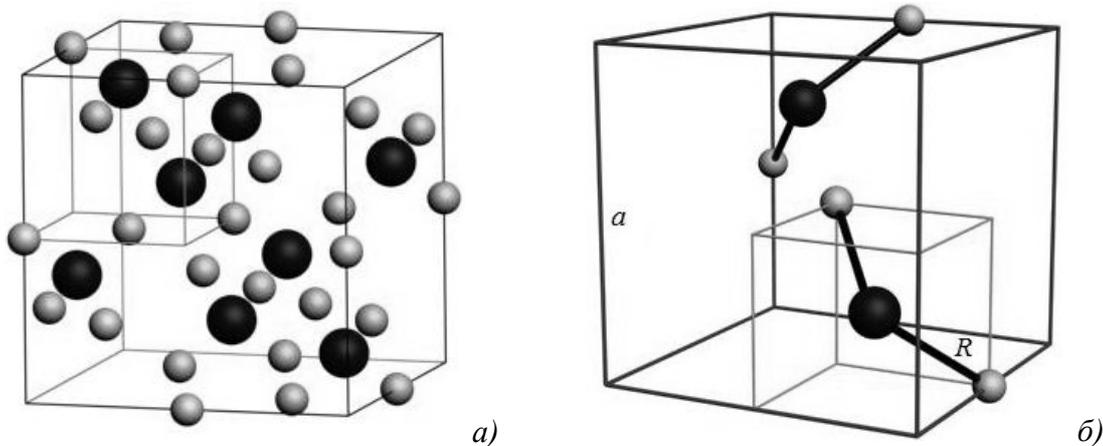


Рис. 3. Элементы кристаллической решетки соединений типа SiO_2 :

а) структура кристаллической решетки;

б) пространственная ячейка, образующая решетку.

В элементарной ячейке кристобалита из восьми кубов, составляющих ее структуру, только в четырех расположено по две формульные единицы, поэтому общее количество формульных единиц, находящихся в рассматриваемом объеме, равно восьми, следовательно, применив, как и в предыдущем случае, формулу (1), можно рассчитать коэффициент компактности:

$$\gamma = 8 \frac{3\sqrt{3}}{64} = \frac{3\sqrt{3}}{8}. \quad (12)$$

Универсальный метод численного расчета коэффициента компактности

На базе способа компактного описания структуры кристаллической решетки [7, 8] авторами был предложен метод численного расчета коэффициента компактности. Основная идея его заключается в численном подсчете частиц, находящихся в заданном объеме.

При этом количество частиц определяется посредством поэлементного умножения, универсальной количественной матрицы K и структурной матрицы M , для каждого координационного слоя с последующим их суммированием:

$$K = (k_{i,j}); M = (m_{i,j}); \quad S = (s_{i,j}), s_{i,j} = k_{i,j}m_{i,j}; \quad (13)$$

$$N = \sum_{l=1}^L \sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^l s_{i,j}, \quad (14)$$

где N – количество частиц в заданном объеме; l – номер координационного слоя.

При вычислении коэффициента γ можно воспользоваться формулами:

$$\gamma = \frac{N}{Vn}, \quad V = \left(\frac{2Lh}{P} \right)^3, \quad (15)$$

где V – объем; n – количество частиц в формульной единице; L – количество рассматриваемых координационных слоев; h – коэффициент, связывающий длину элементарного куба и величину межъядерного расстояния; P – пустотность, характеристика структуры решетки, определяющая содержание пустот в теле, выражаемое отношением объема пустот к объему кристаллической структуры.

Для апробации предложенного метода был разработан программный продукт, позволяющий численно рассчитывать коэффициенты компактности как простых, так и сложных кристаллических структур кубической сингонии. Рассмотрим результаты работы программы на примере флюорита CaF_2 , куприта Cu_2O и крестобалита SiO_2 .

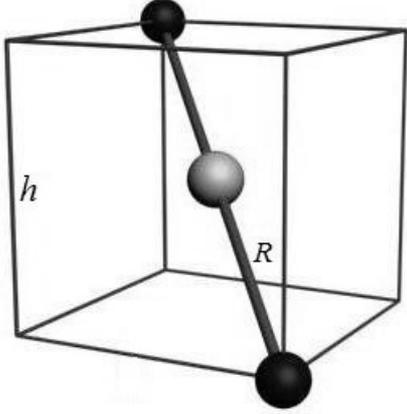
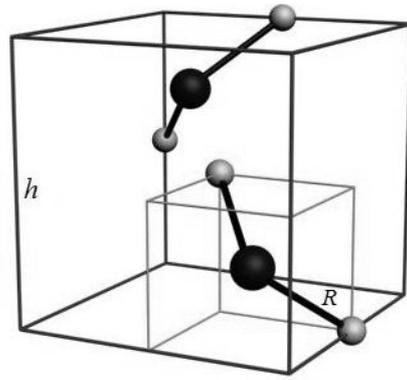
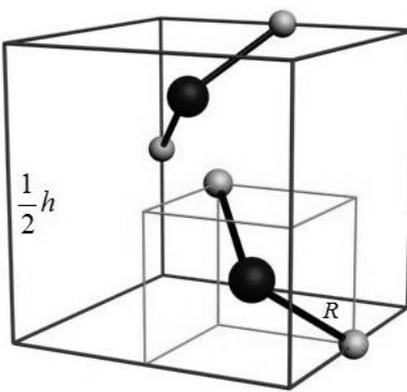
Основываясь на способе компактного описания кристаллической решетки, получаем группу структурных матриц, однозначно описывающих расположение ионов в кристаллах решетки типа CaF_2 :

$$M_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}; M_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; M_3 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}; M_4 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Результат вычислений коэффициента компактности для кристаллической структуры типа CaF_2 с использованием представленного авторами метода равняется 0,324435091. Это совпадает со значением, полученным при помощи прикладного расчета, и равно $3\sqrt{3}/16$.

Кристаллические структуры типа куприт и крестобалит описываются четырьмя структурными матрицами размерностью 4×4 и восьмью 8×8 соответственно. Из-за большой размерности названных матриц мы не будем их приводить в данной работе.

В таблице представлены: коэффициенты расстояний, пустотность, количество рассматриваемых координационных слоев и результаты вычислений коэффициентов компактности сложных кубических решеток типа флюорит, куприт и кристобалит.

Структура	Образующая	h	P	n	L	γ
Флюорит CaF_2		$\frac{1}{4\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2}$	3	1000	0,32443509
Куприт Cu_2O		$\frac{1}{4\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2}$	3	1000	1,29644262
Кристобалит SiO_2		$\frac{1}{8\sqrt{3}}$	$\frac{1}{4}$	3	1000	0,64887083

Характерной особенностью рассмотренных кристаллических структур является то, что анионы и катионы занимают не равноценные позиции. Это означает, что изображение структуры кристаллической решетки изменяется от выбора иона, который помещен в вершину элементарной ячейки, – следовательно, изменяется и вид структурных матриц. Однако очевидно, что значение коэффициента компактности, в отличие от значения постоянной Маделунга [9, 10], не может меняться в зависимости от выбора исходного иона. Данный факт подтвердил вы-

числительный эксперимент: рассчитанные значения коэффициентов относительно аниона и катиона совпали.

Как видно из таблицы, все полученные значения коэффициентов компактности с высокой точностью соответствуют результатам прикладных расчетов. Вычислительный эксперимент проводился на обычном персональном компьютере со следующими характеристиками: ЦП – *Intel Corel III*, частота – 3,1 ГГц, ОЗУ – 4 Гб. Необходимо отметить, что количество рассматриваемых частиц превышало один триллион, а время, затраченное на получение результата, составило не более 15 секунд.

Заключение

Проведенные численные расчеты коэффициента компактности сложных решеток кубической сингонии полностью совпали с результатами прикладных вычислений. Таким образом, можно резюмировать, что на базе способа компактного описания кристаллических структур удалось создать работоспособный, универсальный метод численного расчета коэффициента компактности, позволяющий проводить вычисления как для простых, так и для сложных типов кристаллических решеток кубической сингонии. Также необходимо отметить, что дальнейшее усовершенствование метода и алгоритмов расчета позволит рассматривать не только решетки, обладающие кубической сингонией, но и решетки более сложной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Madelung E.* Das elektrische Feld in Systemen von regelmabig angeordneten Punktladungen // *Phys. Zs.* XIX. – 1918. – № 1. – P.524–533.
2. *Куттель Ч.* Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978.
3. *Жданов Г.С.* Физика твердого тела. – М.: Изд-во МГУ, 1961.
4. *Wermuth P.H.* Handbook of Pharmaceutical Salts: Properties, Selection and Use. – Wiley VCN: Zurich, 2002.
5. *Harrison W.A.* Simple calculation of Madelung constant // *Physical Review B.* – 2006. – Vol. 73. – P. 212103.
6. *Розова М.Г., Шпанченко Р.В.* Элементы структурной неорганической химии. – М.: Изд-во МГУ, 2001.
7. *Еремин И.Е., Сычев М.С.* Модифицированный алгоритм прямого расчета постоянной Маделунга // *Информатика и системы управления.* – 2010. – № 3(25). – С.27-34.
8. *Еремин И.Е., Сычев М.С.* Модифицированный алгоритм улучшения сходимости решеточных сумм // *Информатика и системы управления.* – 2010. – № 4(26). – С. 13-22.
9. *Еремин И.Е., Сычев М.С.* Моделирование постоянной Маделунга кристаллов кубической сингонии. I // *Вестник ТОГУ.* – 2012. – № 1(24). – С. 43-50.
10. *Еремин И.Е., Сычев М.С.* Моделирование постоянной Маделунга кристаллов кубической сингонии. II // *Вестник ТОГУ.* – 2012. – № 2(25). – С. 37-44.

Статья представлена к публикации членом редколлегии Е.Л. Ереминым.

E-mail:

Сычев Михаил Сергеевич – sychidze@yandex.ru.