УДК 519.713

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСТОЯННОЙ МАДЕЛУНГА КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ. II

Еремин И. Е. – канд. физ.-мат. наук, доц. каф. «Информационные и управляющие системы», *Сычев М. С.* – асп. каф. «Информационные и управляющие системы», тел.: (4162) 39-46-53, e-mail: marinecops@mail.ru (АмГУ)

Предлагается способ компактного описания структуры кристаллической решетки. Во второй части представлен алгоритм расчета постоянной Маделунга сложных кристаллических решеток. Рассмотрены и проанализированы результаты расчетов постоянной Маделунга кристаллических решеток кубической сингонии сложных разновидностей.

The compact description of the crystal lattice in vector-matrix notation is proposed. The paper describes modified algorithm of computer-aided calculation of Madelung constant for complex cubic crystal lattices. The results of Madelung constant calculations for complex cubic crystal lattices are considered and analyzed.

Ключевые слова: сложная кристаллическая решетка, координационная сфера, автоматизация расчетов.

Введение

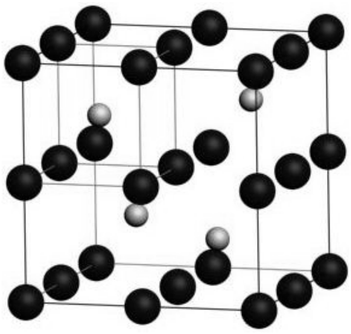
На протяжении последних лет интерес научной общественности прикован к проблеме наноразмерных систем, что связано с обширностью областей применения материалов на их основе. Такие материалы используются в электротехнической промышленности, на химических производствах в качестве катализаторов, в качестве наполнителей в полимерных композициях с комплексом заданных свойств, в медицине для направленного переноса лекарственных средств и др. В связи с этим можно утверждать, что моделирование характеристик материалов на атомном уровне с использованием ЭВМ является важнейшей составляющей современной науки.

В первой части работы были представлены и проанализированы результаты расчетов постоянной Маделунга для простых кристаллических решеток кубической сингонии, рассмотренных на примере хлорида натрия, хлорида цезия и сфалерита. Результаты были получены при помощи программного продукта, разработанного на базе эффективного алгоритма расчета постоянной Маделунга, реализованного в совокупности со способом компактного описания координат пространственных узлов кристаллической решетки [1]. При расчете значений постоянных Маделунга кристаллических решеток обладающих не скомпенсированным зарядом частиц располагающихся внутри кристалла заданного объема, использовался модифицированный алгоритм улучшения сходимости решеточных сумм [2].

Математические модели постоянной Маделунга сложных решеток кубической сингонии

В данной работе, под термином сложная кристаллическая решетка, авторы подразумевают кристаллическую решетку, в которой анионы и катионы занимают не равноценные позиции. Это означает, что изображение структуры кристаллической решетки изменяется от выбора атома, который помещен в вершину элементарной ячейки, т.е. изменяется и значение постоянной Маделунга, так как оно полностью зависит от расположения частиц вокруг исходного иона.

В структуре флюорита, отвечающего стехиометрии AX_2, координационные числа катионов и анионов относятся как 2:1, а поскольку анионы занимают тетраэдрические позиции, то координационное число катионов должно быть равно 8. Из рисунка 1, а) видно, что координационным полиэдром катионов является куб. Если же поместить в вершину элементарной ячейки фтор в структуре флюорита, как это показано на рис. 1, б), то координационным полиэдром является тетраэдр. Из чего следует, что флюорит обладает сложной кристаллической решеткой кубической сингонии.


а)

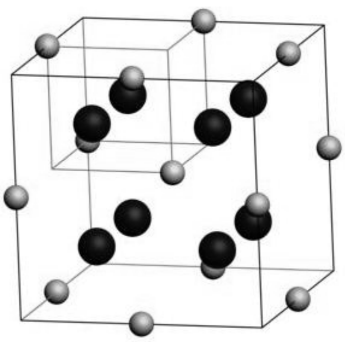

б)

Рис. 1. Элементарная ячейка CaF_2: а) анион фтора – исходный ион, расположенный в центре элементарной ячейки, б) катион кальция – исходный ион, расположенный в центре элементарной ячейки

Для определения конечного значения постоянной Маделунга в разных работах используются различные подходы. В работе Наора [3] показано, что значение постоянной Маделунга для сложных решеток можно вычислить как линейные комбинации констант Маделунга простых структур. Например, для флюорита значение константы вычисляется как:

$$A_{CaF_2} = A_{CsCl} + 2 \cdot A_{\text{сфалерит}};$$
$$A_{CaF_2} = 1{,}7627 + 2 \cdot 1{,}638 = 5{,}0388. \tag{1}$$

Таким образом, следуя подходу Наора, конечное значение постоянной Маделунга рассчитывается как сумма всех констант Маделунга простых структур, составляющих сложную кристаллическую решетку.

Второй подход рассмотрен в работе [4], в которой конечное значение константы определяется по средствам обобщенного выражения:

$$A = \frac{1}{n+m} \cdot \left[\sum_{i=1}^{n} A_{\text{i}}^{\text{катион}} + \sum_{\text{j}=1}^{m} A_{\text{j}}^{\text{анион}} \right], \tag{2}$$

где n – количество катионов, m – количество анионов, $A_{\text{i}}^{\text{катион}}$ и $A_{\text{j}}^{\text{анион}}$ – значение постоянных Маделунга для простых структур, составляющих сложную кристаллическую решетку. Подобный расчет значение постоянной Маделунга флюорита дает следующий результат:

$$A = \frac{1}{1+1} \cdot [1{,}7627 + 3{,}276] = 2{,}519\,. \tag{3}$$

Постоянная Маделунга решеток типа CaF_2 (флюорит)

Структуру флюорита можно рассматривать как кубическую плотнейшую упаковку катионов, в которой все тетраэдрические позиции заняты меньшими по размеру анионами, в случае CaF_2 (rCa^{2+}=1,21 Å, rF^{-}=1,17 Å) близкими по размеру. Структура CaF_2 представлена на рис. 1.

Основываясь на способе компактного описания кристаллической решетки и вышесказанного о сложных кристаллических решетках, получаем две группы образующих матриц, однозначно описывающих расположение ионов в структуре типа CaF_2:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tfrac{1}{2}(+2) \end{vmatrix}; \tag{4}$$

$$\begin{vmatrix} 1(-1) & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}. \tag{5}$$

Как видно, матрица (4), содержит коэффициент перед значением заряда равный 1/2, который означает, что количество ионов расположенных в указанных узлах решетки в два раза меньше, по сравнению с количеством ионов, расположенных в исходных координационных слоях [1].

Результат расчета постоянной Маделунга CaF_2, где за исходный ион выбран анион равняется 1,76271905735291. Расчет произведен для 2500 координационных слоев, во всех ниже описанных результатах используется такое же количество. Необходимо отметить, что результат совпадает с постоянной

Маделунга хлорида цезия, рассмотренного в первой части данный работы, так как образующие матрицы данных структур идентичны.

Вторая группа матриц описывает кристаллическую решетку CaF_2, в которой за исходный ион выбран катион кальция:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1(+\frac{1}{2}) & 0 & 1(+\frac{1}{2}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1(+\frac{1}{2}) & 0 & 1(+\frac{1}{2}) \end{vmatrix}; \quad (6)$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1(-1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1(-1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; \quad (7)$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1(+\frac{1}{2}) & 0 & 1(+\frac{1}{2}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1(+\frac{1}{2}) & 0 & 1(+\frac{1}{2}) \end{vmatrix}; \quad (8)$$

$$\begin{vmatrix} 1(-1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1(-1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (9)$$

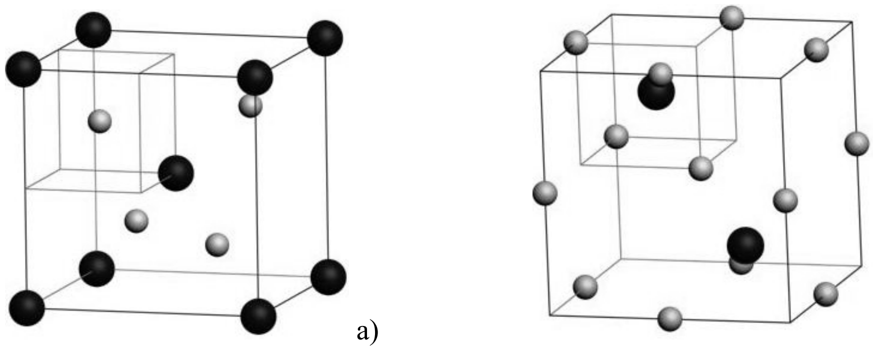
Как видно из матрицы (6), заряд фтора равняется 1/2, данный факт объясняется тем что, за исходный ион, относительно которого производится суммирование ряда Маделунга, взят катион кальция, который в свою очередь обладает зарядом равным 2.

Для корректного проведения расчетов, необходимо чтобы исходный ион обладал единичным зарядом. Поэтому заряд исходного иона и заряд каждого иона входящего в ряд Маделунга необходимо разделить на 2, а полученный результат после суммирования умножить на 2.

Конечное значение постоянной Маделунга сложной кристаллической решетки типа CaF_2, при использовании подхода Наора равняется 5,03862203993205, а Изгородиной 2,519311019966025. В свою очередь справочные значения константы, взятые из двух разных источников равны 5,039 [5] и 2,5194 [6].

Постоянная Маделунга решеток типа Cu_2O (куприт)

Оксид меди (I) при нормальных условиях - твёрдое вещество коричнево-красного цвета нерастворимое в воде и этаноле. Плавится без разложения при температуре 1242 °C. Кристаллизуется в кубической сингонии с параметром гранецентрированной элементарной ячейки, a=4,270Å, пространственная группа Pn3m. Атомы кислорода имеют тетраэдрическую координацию (координационное число равно 4), а координационное число катионов равно 2. Структура Cu_2O представлена на рис. 2.



а) б)

Рис. 2. Элементарная ячейка Cu_2O: а) анион кислорода – исходный ион, расположенный в центре элементарной ячейки, б) катион меди – исходный ион, расположенный в центре элементарной ячейки

Применив способ компактного описания кристаллической решетки и вышесказанного о сложных кристаллических решетках, также как и в случае с флюоритом, получаем две группы образующих матриц, однозначно описывающих расположение ионов в структуре типа Cu_2O. Первая группа матриц описывает кристаллическую решетку куприта, в которой за исходный ион выбран анион кислорода:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tfrac{1}{2}(+\tfrac{1}{2}) & 0 & \tfrac{1}{2}(+\tfrac{1}{2}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tfrac{1}{2}(+\tfrac{1}{2}) & 0 & \tfrac{1}{2}(+\tfrac{1}{2}) \end{vmatrix}; \qquad (10)$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1(-1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; \qquad (11)$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tfrac{1}{2}(+\tfrac{1}{2}) & 0 & \tfrac{1}{2}(+\tfrac{1}{2}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tfrac{1}{2}(+\tfrac{1}{2}) & 0 & \tfrac{1}{2}(+\tfrac{1}{2}) \end{vmatrix}; \qquad (12)$$

$$\begin{vmatrix} 1(-1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \qquad 13)$$

Матрицы (10) и (13), содержат половинные заряды в узлах, где расположены ионы меди. Это обосновано, как и в случае с флюоритом, тем что, за исходный ион, относительно которого производится суммирование ряда Маделунга, взят анион, обладающий зарядом равным 2.

Вторая группа матриц описывает кристаллическую решетку типа Cu_2O, в которой за исходный ион выбран катион меди:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4}(+2) & 0 & \frac{1}{4}(+2) \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4}(+2) & 0 & \frac{1}{4}(+2) \end{vmatrix}; \qquad (14)$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1(-1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1(-1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; \qquad (15)$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4}(+2) & 0 & \frac{1}{4}(+2) \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4}(+2) & 0 & \frac{1}{4}(+2) \end{vmatrix}; \qquad (16)$$

$$\begin{vmatrix} 1(-1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1(-1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \qquad (17)$$

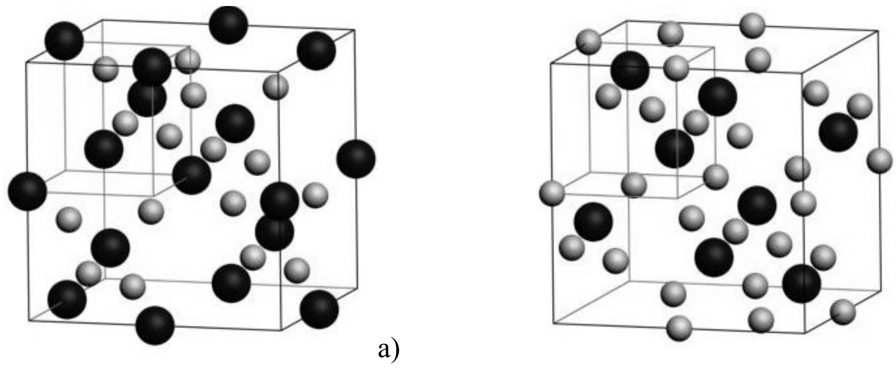
Результат расчета постоянной Маделунга с использованием образующих матриц (14)-(17) равняется 1,63795149128957, т.е. совпадает с величиной постоянной Маделунга сфалерита, рассмотренной в первой части данный работы, так как образующие матрицы данных структур идентичны.

Конечное рассчитанное значение постоянной Маделунга сложной кристаллической решетки типа Cu_2O, при использовании подхода Наора равняется 4,44184502568951, а по Изгородиной 2,220922512844755. В свою очередь справочные значения константы, взятые из разных источников, отличаются друг от друга и равны 4,332 [6], 4,442 [7].

Постоянная Маделунга решеток типа SiO_2 (кристобалит)

При нормальном давлении имеются три термодинамически устойчивые модификации SiO_2, в которых тетраэдрическая координация кремния ведет к образованию координационных структур: кристобалит, тридимит и кварц.

В структуре кристобалита атомы Si образуют решетку алмаза, в которую вставлена решетка из атомов O таким образом, что каждая пара атомов Si связана мостиковым атомом O рис. 3.



а) б)

Рис. 3. Элементарная ячейка SiO_2: а) анион кислорода – исходный ион, расположенный в центре элементарной ячейки, б) катион кремния – исходный ион, расположенный в центре элементарной ячейки

Кристобалит кристаллизуется в кубической сингонии, пространственная группа Fd-3m. Кроме SiO_2, в этой структуре кристаллизуется BeF_2 и так называемая кристобалитная модификация льда, которая образуется при конденсации водяного пара при низких температурах.

Сложная кристаллическая решетка кристобалита, описывается при помощи двух групп матриц. Образующие матрицы SiO_2, в отличие от рассмотренных выше, обладают более сложной структурой и состоят из большего количества узлов. Первая группа матриц однозначно определяет расположения частиц в кристаллической решетке кристобалита, в которой за исходный ион выбран анион, состоит из 8 матриц размерностью 8 на 8. Из-за своей громоздкости они не будут приведены в данной работе.

Результат расчета постоянной Маделунга с использованием первой группы образующих матриц равняется 1,74586997057054.

Вторая группа матриц описывает кристаллическую решетку типа SiO_2, в которой за исходный ион выбран катион кремния.

Результат расчета постоянной Маделунга кристаболита, где за исходный ион выбран катион, равняется 2,7074307640007.

Конечный результат, полученный с использованием расчетных данных для простых структур кристаллической решетки типа SiO_2 по методу Наора равняется 4,45330073457124, по методу Изгородиной 2,22665036728562. Справочное значение константы равно 2,2197 [8].

Заключение

Полученные результаты расчетов постоянной Маделунга сложных кристаллических решеток кубической сингонии, рассчитанные при помощи программного продукта, разработанного на базе предложенного авторами способа и алгоритма, является совпадающими со справочные данные. Таким образом, можно резюмировать, что способ компактного описания координат пространственных узлов кристаллической решетки и эффективный алгоритм расчета постоянной Маделунга прошли апробацию, как на простых, так и на сложных типах кристаллических решеток кубической сингонии.

Библиографические ссылки

1. *Еремин И.Е. Сычев М.С.* Модифицированный алгоритм прямого расчета постоянной Маделунга // Информатика и системы управления. – 2010. – № 3(25). – С. 27-34.
2. *Еремин И.Е. Сычев М.С.* Модифицированный алгоритм улучшения сходимости решеточных сумм // Информатика и системы управления. – 2010. – № 4(26). – С. 13-22.
3. *Naor P.* Lattice Energies and Related Topics, Progress in Solid State Chemistry // Bull. Res. Council Israel. –1954. – Vol. 3. – P. 439.
4. *Izgorodina E.I.* The Madelung Constant of Organic Salts // Crystal growth and design. –2009. – Vol. 9. – P. 4834-4839.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. – СпБ.: «Иван Федоров», 2003.
6. *Housecrof C. E., Sharp A.G.* Inorganic Chemistry, 2nd ed. – Pearson Prentice Hall: New York, 2005.
7. *Кребс Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений. – М.: Мир, 1971.
8. *Brian S.M.* An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers // John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004.