



УДК 538.9-405

© 2009 г. **И.Е. Еремин**, канд. физ.-мат. наук
(Амурский государственный университет, Благовещенск)

КИБЕРНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ. I

Рассматривается совокупность научных положений, сформированных с позиций идеологии кибернетической физики и позволяющих эффективно описывать поляризационные свойства ионных кристаллов. В первой части работы изложена стереометрическая методика расчета параметров решеток щелочно-галоидных кристаллов, основанная на использовании значений их плотности.

Ключевые слова: кристаллическая решетка, физическая плотность кристалла, трехмерный геометрический фрактал, межкаристовое расстояние.

Введение

В современных условиях все больше внимания уделяется созданию технологических устройств, принцип работы которых основан на использовании характерных свойств диэлектриков. При этом оптимизация поиска нового конструкционного материала, обладающего требуемыми параметрами, вызывает необходимость имитационного моделирования его будущих эксплуатационных характеристик. Очевидно, что эффективность проводимых расчетов целиком зависит от адекватности математических выражений, используемых для описания анализируемых физических процессов.

Выбор щелочно-галоидных кристаллов в качестве совокупности объектов проводимого исследования был обоснован следующими обстоятельствами. Во-первых, рассматриваемые вещества образуют компактную группу химических соединений, обладающих аналогичными физическими свойствами, что упрощает задачу выявления общих закономерностей разбираемых процессов. Во-вторых, практическое изучение свойств щелочно-галоидных кристаллов вызывало и вызывает интерес у специалистов самого разного профиля, что привело к существованию подробной базы экспериментальных данных, необходимой для проверки адекватности формируемых теоретических моделей.

В свою очередь, следуя классической парадигме «состав – структура – свойства», рассмотрение взаимосвязи микроскопического строения диэлектрика с его макроскопическими поляризационными свойствами целесообразно начать с анализа влияния внешних факторов на параметры соответствующих кристаллических решеток. При этом конечная цель первой стадии описываемого исследования заключается в поиске универсальных стереометрических формул, позволяю-

щих эффективно связать межъядерные расстояния щелочно-галоидных кристаллов с конкретными значениями их физической плотности.

Особенности строения щелочно-галоидных кристаллов

Как известно [1], для щелочно-галоидных кристаллов характерны только две разновидности кристаллических структур: примитивная кубическая решетка – структурный тип NaCl (I); объемно-центрированная кубическая решетка – структурный тип CsCl (II). Отметим, что при нормальных (природных) условиях роста рассматриваемых кристаллов наиболее распространенной является примитивная кубическая решетка (I). В свою очередь, изменение внешних условий может оказывать существенное влияние на тип внутренней структуры, приобретаемой кристаллом. Соответствующая зависимость, составленная согласно литературным данным [2], отражена в табл. 1. При этом использованы следующие обозначения: вт – высокотемпературная форма; нт – низкотемпературная форма; вд – действие высокого давления.

Таблица 1

Галоиды	Щелочные металлы				
	Li	Na	K	Rb	Cs
F	I	I	I	I	I
Cl	I	I	I, II (вд)	I, II (нт)	II, I (вт)
Br	I	I	I, II (вд)	I, II (вд)	II, I (вт)
I	I	I	I, II (вд)	I, II (вд)	II, I (вт)

Достаточно очевидно, что разновидность микроструктуры вещества, формируемой на фоне совокупности температуры и давления внешней среды, непосредственно влияет на физическую плотность ионного кристалла, которая, в свою очередь, определяет величину его межъядерного расстояния, а также закономерность распределения зарядов ионов, рассматриваемых в рамках трактовки их ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Кроме того, для щелочно-галоидных кристаллов, обладающих изначально сформировавшимся типом решетки, имеет место зависимость ее периода от температуры окружающей среды. Примеры изменения названных величин у ряда исследуемых веществ [3] приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температура	Период кристаллической решетки, 10^{-10} м							
	NaCl	NaBr	KCl	KBr	KI	RbCl	RbBr	RbI
20° С	5,640	5,973	6,293	6,600	7,064	6,581	6,854	7,342
–183° С	5,600	5,926	6,250	6,553	7,006	6,537	6,807	7,283

Следует отметить, что установление типов и параметров кристаллических решеток, как правило, осуществляется с помощью рентгеноструктурного анализа исследуемых образцов. Однако принимая во внимание вышеизложенные обстоятельства, можно констатировать, что определяемые подобным образом величины не являются постоянными. Таким образом, оказывается достаточно целесообраз-

ным, исходя из общих стереохимических соображений, разработать формулы расчета межъядерных расстояний в щелочно-галогидных кристаллах, учитывающие разновидность их решеток, а также значения физической плотности при конкретных температурах.

Стереохимические формулы расчета межъядерных расстояний

Традиционная схема строения любой кристаллической структуры сводится к ее представлению в виде бесконечной пространственной решетки, состоящей из множества смежных параллелепипедов, представленных одним или несколькими типами четырнадцати элементарных ячеек Бравэ. Таким образом, при рассмотрении общей картины внутреннего устройства кристалла может быть использовано понятие фрактала – изображения, полученного в результате бесконечного выполнения определенного итерационного цикла.

Отметим, что с точки зрения решаемой задачи, непосредственный интерес вызывают механизмы формирования трехмерных геометрических фракталов, образуемых за счет последовательного повторения пространственных элементов, обладающих фиксированными размерами. Кроме того, следует принимать во внимание, что геометрические параметры подобных образующих элементов оказывают непосредственное влияние на объемные концентрации атомов или ионов, составляющих конкретные кристаллы, т.е. определяют их физическую плотность. Таким образом, совместное рассмотрение типа кристаллической решетки, суммарных атомных масс частиц, входящих в состав образующего ее элемента, а также занимаемого ими объема, дает возможность получить формулы, связывающие плотность кристалла со значениями его межъядерных расстояний.

Рассмотрим пространственное строение щелочно-галогидных кристаллов типа хлорида натрия. Элементарная ячейка данной структуры относится к кубической гранецентрированной разновидности кристаллической решетки (рис. 1а – элементарная ячейка). При этом алгоритм ее образования может быть реализован с использованием только одной ячейки Бравэ, а именно примитивной кубической. Детализация механизма формирования трехмерного геометрического фрактала, соответствующего разбираемой кристаллической структуре, позволяет определить конфигурацию образующего ее элемента, показанную на рис. 1б – конфигурация образующего элемента.

Как следует из приведенного рисунка, геометрический элемент, образующий разбираемую решетку, представляет собой куб с длиной ребра, равной удвоенному межъядерному расстоянию. Кроме того, выделенный образующий элемент включает в себя восемь разно заряженных частиц, т.е. четыре формульные единицы вида AX . На основании изложенных предпосылок можно сформировать следующее соотношение:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{4(m_A + m_X)aet}{8R^3}, \quad (1)$$

где ρ – физическая плотность кристалла; m_A и m_X – значения атомных масс образующих его частиц; aet – значение атомной единицы массы; R – величина межъ-

ядерного расстояния. В свою очередь, выражение (1) позволяет получить общую стереохимическую формулу, связывающую межъядерное расстояние в кристаллах, обладающих решеткой NaCl, с реальными значениями их плотности

$$R = \sqrt[3]{\frac{(m_A + m_X) a e m}{2 \rho}}. \quad (2)$$

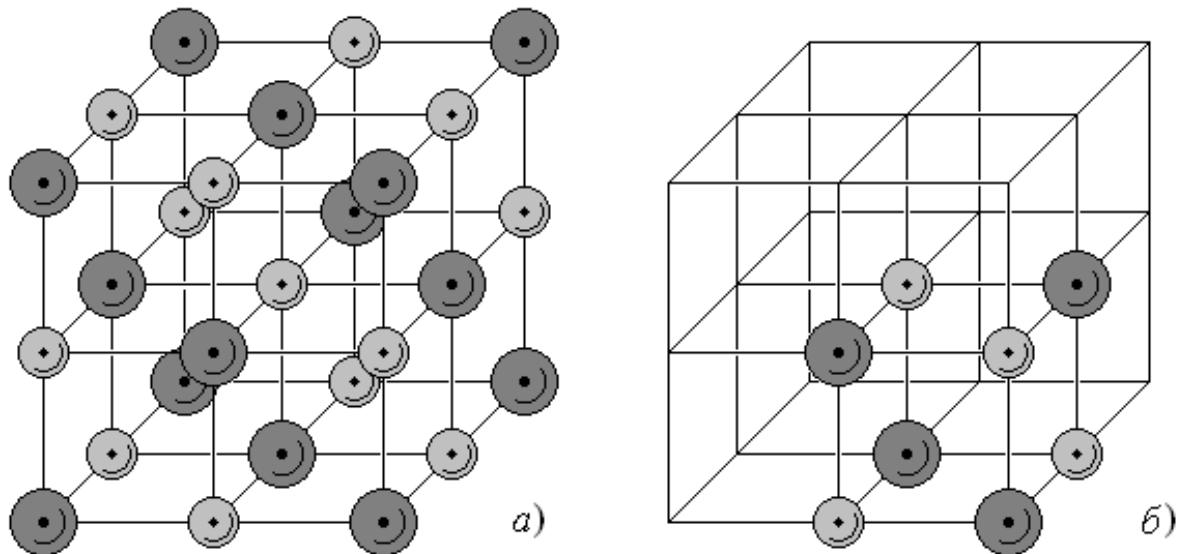


Рис. 1. Кристаллическая решетка типа NaCl.

Аналогичный анализ строения кубической объемно-центрированной решетки типа хлорида цезия, рассматриваемой в качестве соответствующего геометрического фрактала, позволяет выявить надлежащий вид образующего ее элемента, включающего единственную формульную единицу (рис. 2, где a – элементарная ячейка; $б$ – конфигурация образующего элемент).

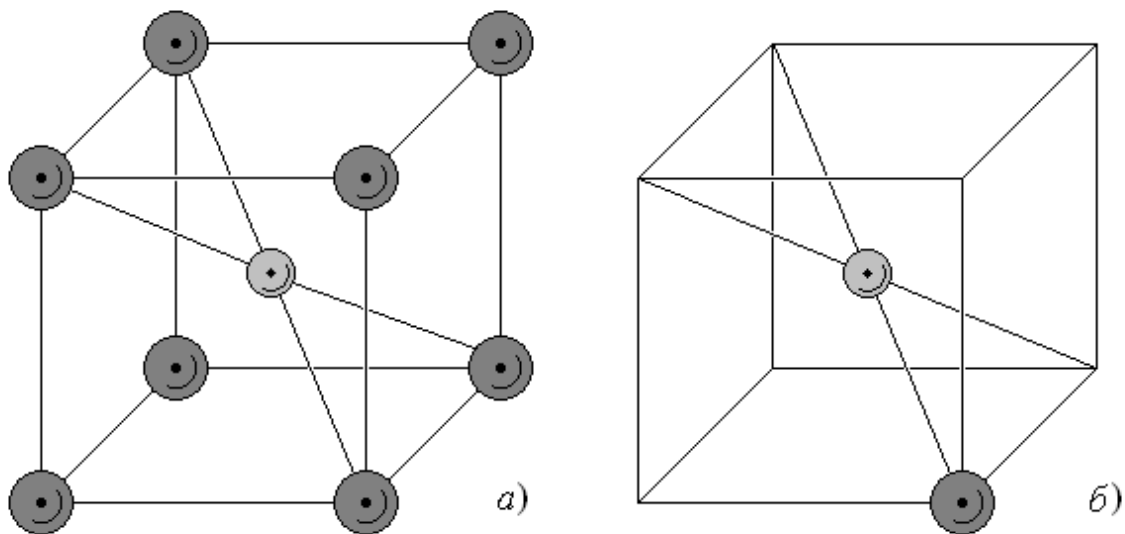


Рис. 2. Кристаллическая решетка типа CsCl.

При этом величина межъядерного расстояния оказывается равной половине

длины диагонали куба, выделенного в качестве образующего элемента. Выполнение необходимых промежуточных расчетов дает возможность получить общую стереохимическую формулу, связывающую межъядерное расстояние в кристаллах типа CsCl с реальными значениями их плотности, следующего вида:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3\sqrt{3}(m_A + m_X)a_{\text{ем}}}{8\rho}}. \quad (3)$$

Проверка достоверности расчетных значений

С целью проверки достоверности межъядерных расстояний, рассчитываемых по стереохимическим формулам (2) и (3), была проведена количественная оценка уровня отклонения получаемых с их помощью величин от экспериментально измеряемых значений. Следует отметить, что для достижения полноты охвата общей совокупности разбираемых кристаллов был совместно рассмотрен целый ряд литературных источников [1, 3 – 5]. При этом комплексное сопоставление всей найденной информации позволило сформировать достаточно достоверные наборы исходных и контрольных данных о физических параметрах исследуемых веществ, соответствующих комнатной температуре (табл. 3).

Таблица 3

Кристалл	Тип решетки	Плотность, г/см ³	$R_{\text{экп.}}, 10^{-10}$ м	$R_{\text{расч.}}, 10^{-10}$ м
LiF	NaCl	2,64	2,01	2,01
LiCl	NaCl	2,07	2,57	2,57
LiBr	NaCl	3,46	2,74	2,75
LiI	NaCl	3,90	3,03	3,05
NaF	NaCl	2,79	2,31	2,32
NaCl	NaCl	2,17	2,82	2,82
NaBr	NaCl	3,20	2,99	2,99
NaI	NaCl	3,67	3,23	3,24
KF	NaCl	2,48	2,67	2,69
KCl	NaCl	1,99	3,14	3,14
KBr	NaCl	2,75	3,30	3,30
KI	NaCl	3,13	3,53	3,53
RbF	NaCl	3,86	2,82	2,82
RbCl	NaCl	2,80	3,29	3,30
RbBr	NaCl	3,35	3,43	3,45
RbI	NaCl	3,55	3,67	3,68
CsF	NaCl	4,59	3,01	3,02
CsCl	CsCl	3,97	3,56	3,58
CsBr	CsCl	4,44	3,71	3,73
CsI	CsCl	4,51	3,95	3,96

Анализ полученных результатов показывает, что использование стереохимических формул приводит к абсолютному совпадению расчетных и практически измеренных величин межъядерных расстояний в 40% случаев. При этом разность между $R_{\text{расч.}}$ и $R_{\text{экп.}}$ составляет $0,01 \cdot 10^{-10}$ м для 35% и $0,02 \cdot 10^{-10}$ м – для 25% разбираемых кристаллов. Отметим, что во всех случаях выявленных отклонений рас-

четное расстояние оказывается больше его реально измеряемого значения. Физическое объяснение данного обстоятельства может быть связано с тем, что формулы (2) и (3) сформированы на базе рассмотрения идеальной кристаллической решетки. В свою очередь реальные щелочно-галоидные кристаллы, как правило, обладают тем или иным количеством ее дефектов, что уменьшает их физическую плотность, следовательно, увеличивает расчетное межъядерное расстояние. Таким образом, описываемая стереометрическая методика расчета межъядерных расстояний может быть признана весьма эффективной.

Заключение

Межъядерные расстояния, объективно определяющие концентрации частиц в единице занимаемого кристаллом объема, обуславливают закономерность распределения их зарядов. Следовательно, данные величины оказывают существенное влияние на численные значения собственных параметров соответствующих поляризационных процессов.

Главным критерием эффективности рассмотренной стереометрической методики расчета межъядерных расстояний в щелочно-галоидных кристаллах является наличие достоверных данных об их физической плотности при конкретной температуре. При этом температурные зависимости изменения межъядерных расстояний могут быть сформированы на базе формул (2) и (3), с учетом трансформаций плотности кристаллов, характеризующихся, например, температурными коэффициентами их линейного расширения.

В свою очередь, если исходными величинами оказываются физически измеренные величины межъядерных расстояний кристаллов, то разобранные стереохимические формулы могут быть применены для нахождения расчетных значений их физической плотности. Таким образом, использование стереометрической методики расчета межъядерных расстояний дает возможность сократить объем исходных данных, необходимых на этапе практического проведения имитационного моделирования характеристик исследуемых процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – М.: Мир, 1987.
2. Полторак О.М. Физико-химические основы неорганической химии. – М.: МГУ, 1984.
3. Воробьев А.А. Центры окраски в щелочно-галоидных кристаллах. – Томск: ТГУ, 1968.
4. Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений: Справочник. – Л.: Химия, 1983.
5. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. – М.: ИИЛ, 1950.

Статья представлена к публикации членом редколлегии А.Д. Плутенко.

E-mail:

Еремин И.Е. – marinecops@mail.ru.