



УДК 519.713

© И. Е. Еремин, М. С. Сычев, 2012

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСТОЯННОЙ МАДЕЛУНГА КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ. I

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

Предлагается способ компактного описания структуры кристаллической решетки. Представлен алгоритм автоматизации расчета постоянной Маделунга. В первой части рассмотрены и проанализированы результаты расчетов постоянной Маделунга кристаллических решеток кубической сингонии простых разновидностей.

A method of compact description of the crystal lattice in the vector-matrix notation is proposed. An algorithm of computer-aided calculation of the Madelung constant is given. The calculation results of the Madelung constant for the simple cubic crystal lattices are considered and analyzed in the first part of the paper.

*Ключевые слова:* координационный слой; координационная сфера; автоматизация расчетов.

### Введение

Постоянная Маделунга является ключевой характеристикой, определяющей энергию решетки кристаллической структуры, и, следовательно, ее стабильность. Она описывает полную энергию взаимодействия иона в кристаллической решетке со всеми остальными ионами, что дает понимание происхождения энергии решетки ионных кристаллов. В последнее время все больше уделяется внимания получению точных результатов данной характеристики для разнообразных структур ионных кристаллов. Точные значения постоянных Маделунга необходимы как для теоретической, так и для прикладной науки. Для примера, около 50 % всех известных фармацевтических соединений изготавливаются как органические соли, и их характеристики фазы твердого состояния в показателях полиморфизма являются очень важными с точки зрения стабильности и биологической ценности [1].

В последнее время область науки, изучающая ионные жидкости, дала толчок к созданию огромного количества новых органических солей и повысила уровень понимания и предсказания точек плавления этих солей [2]. Не-

которые из этих солей демонстрируют пластичную фазу в их кристаллическом состоянии, что повышает к ним интерес как к ионным полупроводникам твердого состояния.

Фазовое поведение этих органических соединений часто является сочетанием как дальнедействующих, так и короткодействующих взаимодействий. Короткодействующие взаимодействия являются относительно простыми к определению и пониманию, когда известна кристаллическая структура. Однако дальнедействующие взаимодействия являются электростатическими, и чтобы вычислить их соответствующие значения, фактически необходимо получить постоянную Маделунга для кристаллической структуры.

Со времен работы Маделунга большинство расчетов выполнялось при использовании прямого метода суммирования, общая идея которого заключается в разложении ряда Маделунга, который сходится к пределу. Эмерслебен разработал два подхода для прямого вычисления сумм: рассматривать кубы, увеличивающиеся в размерах, и рассматривать сферы, увеличивающиеся в размерах по отношению к исходному иону [3].

Однако прямой метод суммирования из-за своей громоздкости является удобным только для расчета кристаллических решеток простейших типов, таких, как хлорид натрия. Существуют два метода, позволяющие преодолеть эту проблему: методы Эвальда и Эвьена. В свою очередь, в обоих методах представленные суммы электростатических взаимодействий обладают условной сходимостью, из этого вытекает: если элементарная ячейка обладает не нулевым дипольным моментом, то результат зависит от порядка суммирования. Ни один из вышеуказанных методов не позволяет напрямую рассчитать значение постоянной Маделунга и не дает общего подхода для рассмотрения различных кристаллических решеток.

В работе Е. Изгородиной [4] предложен интересный и работоспособный метод расчета постоянной Маделунга. Метод предполагает описание всех координат и зарядов ионов решетки, что из-за огромного их числа не позволяет рассматривать большое число координационных слоев. Следовательно, результаты вычислений постоянной Маделунга не обладают высокой точностью. Таким образом, можно резюмировать, что на сегодняшний день отсутствует общая методика, позволяющая с высокой точностью рассчитать значение постоянной Маделунга для различных кристаллических структур.

Общеизвестно, что трехмерных кристаллических решеток существует 14 типов. Браве одним из первых смог систематизировать пространственные решетки, и в его честь они и были названы. Простейшими в рассмотрении при расчетах постоянной Маделунга являются решетки кубической сингонии. В свою очередь они подразделяются на три вида: примитивная, объемно-центрированная и гранецентрированная. Таким образом, для апробации работоспособности предлагаемого авторами способа проще всего проводить расчеты именно на таких типах решеток.



### Базовые математические модели

Метод прямого расчета постоянной Маделунга заключается в послойном суммировании зарядов, расположенных в порядке, определенном типом кристаллической решетки. Рассмотрим сущность прямого вычисления значения  $A_M$  на примере кристаллической решетки хлорида натрия. В качестве исходного узла, относительно которого производится расчет, выберем отрицательно заряженный ион хлора  $Cl^-$ . Выбранный ион непосредственно окружен шестью положительными ионами натрия  $Na^+$  (первая координационная сфера), находящимися на удалении межъядерного расстояния  $R$ . Далее располагаются двенадцать отрицательных ионов хлора (вторая координационная сфера) на расстоянии  $R\sqrt{2}$ , восемь положительных ионов хлора (третья координационная сфера) на расстоянии  $R\sqrt{3}$ . Перечисленные координационные сферы образуют первый координационный слой, представляющий собой кубическую структуру. В свою очередь, второй координационный слой образовывается шестью координационными сферами, состоящими из: 6 ионов хлора (четвертая сфера) на расстоянии  $R\sqrt{4}$ ; 24 ионов натрия (пятая сфера) на расстоянии  $R\sqrt{5}$ ; 24 ионов хлора (шестая сфера) на расстоянии  $R\sqrt{6}$  и т. д. Следовательно, энергия кулоновского взаимодействия между элементами разбираемой кристаллической решетки имеет вид:

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left( \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} + \frac{12}{\sqrt{7}} \dots \right) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} A_M,$$

где:  $e$  – величина элементарного заряда;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $A_M$  – сумма бесконечного знакопеременного ряда, характеризующего решеточную сумму кристалла, называемая постоянной Маделунга.

Нетрудно понять, что метод прямого суммирования является довольно громоздким, так как рассмотрение нескольких координационных слоев оказывается недостаточным с точки зрения возможности получения конечного результата, для достижения которого необходим учет достаточно большого количества таких слоев, общее число которых определяется требованиями точности выполняемого расчета. К примеру, кубический ионный кристалл, обладающий решеткой типа NaCl и объемом всего лишь в  $0,01 \text{ мкм}^3$ , включает в себя около одного миллиарда частиц.

В работе [5] авторами был предложен способ компактного описания координат пространственных узлов кристаллической решетки, общая идея которого заключается в создании двухмерных векторно-матричных моделей, которые позволяют отразить расположение зарядов частиц, образующих рассматриваемые структуры. Данный способ предоставил возможность сократить количество исходных данных в десятки раз, а также упростил описание различных типов кристаллических решеток.

Проблема сходимости рядов Маделунга рассматривается в работе [6]. В ней представлен алгоритм, основанный на базе способа компактного описа-

ния кристаллических решеток с использованием метода Харрисона, который в свою очередь позволяет избавиться от влияния не скомпенсированных зарядов частиц, располагающихся внутри кристалла заданного объема и, следовательно, обеспечивает сходимость ряда Маделунга. Ключевая идея метода Харрисона [7] состоит в следующем: исходная элементарная ячейка кристалла разбираемого типа одновременно расширяется в трех измерениях, т. е. применяется метод расширяющихся кубов, после чего вводится дополнительное граничное условие – сфера радиуса  $R$ , вписанная в расширяющийся куб и исключающая электростатическое взаимодействие  $F$  ионов, оказавшихся снаружи, обусловленное значением соответствующих решеточных сумм. Очевидно, что суммирование значений  $F$  ионов, оставшихся внутри сферы Харрисона, приводит к колебаниям результирующего заряда (который может быть либо положительным, либо отрицательным), величина которых нарастает с увеличением радиуса  $R$ . Поэтому для компенсации неустойчивости суммарного заряда внутри сферы к рассмотрению первоначально полученного результата добавляется учет тонкой оболочки с радиусом  $R$  и зарядом  $Q$ , электростатический вклад которой считается равным  $-Q/R$ , где  $Q$  – результирующий заряд, полученный при суммировании зарядов всех ионов, находящихся внутри сферы Харрисона, включая заряд центрального иона.

### Постоянная Маделунга решеток типа NaCl

Хлорид натрия кристаллизуется в кубической сингонии с параметром гранецентрированной элементарной ячейки  $a = 5,620 \text{ \AA}$  ( $a = b = c$ ). Структура хлорида натрия показана на рис. 1.

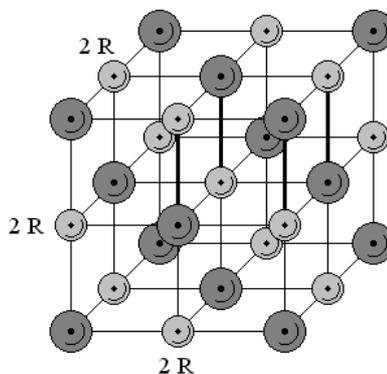


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла хлорида натрия

Ближайшее окружение атома Na составляют 6 атомов Cl на расстоянии, равном половине параметра элементарной ячейки. Точно также и каждый атом Cl окружен шестью атомами Na.

Таким образом, координационные числа натрия и хлора в этой структуре одинаковы и равны 6, а координационными полиэдрами, т. е. геометрической фигурой, которую образуют противоионы ближайшего окружения, являются



октаэдр. В структурном типе NaCl кристаллизуются многие галогениды, и оксиды металлов общей формулы MeX или MeO, например, MgO, CoO, LiCl, RbI и др.

Основываясь на способе компактного описания кристаллической решетки, получаем образующие матрицы, однозначно описывающие расположение ионов в структуре типа NaCl, которые представлены ниже (1), (2):

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

$$\begin{vmatrix} 1(-1) & 1(+1) \\ 1(+1) & 1(-1) \end{vmatrix} \quad (2)$$

Результат расчета постоянной Маделунга с использованием представленного авторами алгоритма [5, 6] равняется 1,74764245654470.

Можно сказать, что полученное значение константы совпадает со справочным, равным 1,7476, и даже уточняет его. При этом время расчета составляет около одного часа, а количество рассматриваемых координационных слоев равно 2000.

### Постоянная Маделунга решеток типа CsCl

Элементарная ячейка CsCl, показанная на рис. 2, относится к примитивному кубическому типу, параметр элементарной ячейки  $a = 4,115 \text{ \AA}$ ,  $Z = 1$ . В вершинах куба расположены ионы Cs, а в центре кубов – анионы Cl (или наоборот). Следует подчеркнуть, что ячейка CsCl не является объемноцентрированной, поскольку в вершинах и в центре куба расположены различные ионы. Координационные числа Cs и Cl равны восьми, а координационным полиэдром обоих ионов является куб.

Необходимо отметить, что при расчетах постоянных Маделунга возможно использование различных характеристических расстояний решетки. При этом авторами изначально выбран параметр решетки, равный наименьшему расстоянию между катионом и анионом, следовательно, для определения расстояния между ближайшими соседними ионами введен коэффициент расстояний  $k$ .

Для решетки типа NaCl расстояние между ближайшими соседними ионами и расстояние между катионом и анионом совпадают, следовательно,  $k = 1$ . В свою очередь, для CsCl эти расстояния равны:

$$k = \frac{2R}{\sqrt{3}},$$

где:  $R$  – наименьшее расстояние между анионом и катионом.

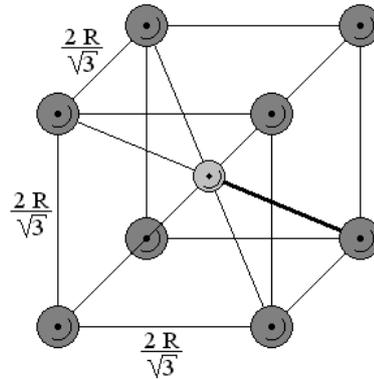


Рис. 2. Элементарная ячейка кристалла хлорида цезия

Матрицы, описывающие расположение ионов в решетке типа CsCl, также как и в предыдущем случае, имеют размерность  $2 \times 2$ , и представлены ниже (3), (4):

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1(+1) \end{vmatrix} \quad (3)$$

$$\begin{vmatrix} 1(-1) & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (4)$$

Рассматриваемая кристаллическая структура, в отличие от решетки типа NaCl, имеет нескомпенсированный суммарный заряд, распределенный по ее координационным слоям. Следовательно, рамки прямого метода не позволяют обоснованно выбрать ограниченное количество координационных сфер, для которого общий заряд этой группы оказался бы электрически нейтральным. Для решения задачи необходимо воспользоваться методом Харисона.

С учетом всех вышеизложенных особенностей кристаллической решетки типа CsCl, авторами было рассчитано значение постоянной Маделунга, равное 1,76271905735291. Вычисление производилось для 2500 координационных слоев, количество рассматриваемых слоев было увеличено из-за более плохой сходимости ряда Маделунга по сравнению с решеткой типа NaCl.

### Постоянная Маделунга решеток типа $\alpha$ -ZnS

Сфалерит (одна из полиморфных модификаций сульфида цинка) кристаллизуется в кубической сингонии с параметром гранецентрированной элементарной ячейки  $a = 5,345 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ . Координационные числа цинка и серы равны 4. Координационным полиэдром обоих ионов является тетраэдр. Элементарная ячейка сфалерита представлена на рис. 3.

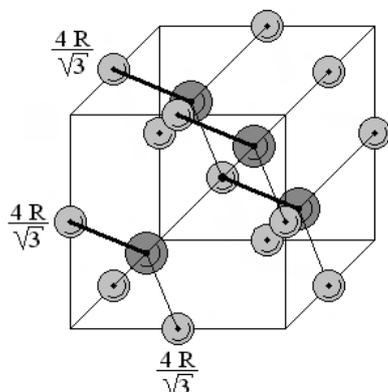


Рис. 3. Элементарная ячейка кристалла сфалерита

Для однозначного описания структуры кристалла  $\alpha$ -ZnS потребовалось увеличить размерность и количество образующих матриц:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(+1) & 0 & \frac{1}{2}(+1) \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(+1) & 0 & \frac{1}{2}(+1) \end{vmatrix} \quad (5)$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1(-1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1(-1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (6)$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(+1) & 0 & \frac{1}{2}(+1) \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(+1) & 0 & \frac{1}{2}(+1) \end{vmatrix} \quad (7)$$

$$\begin{vmatrix} 1(-1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1(-1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (8)$$

Как видно из матриц, коэффициент перед значением заряда отличается от 1, как было в предыдущих случаях. Данный факт объясняется тем, что количество ионов, расположенных в указанных узлах решетки, в два раза меньше по сравнению с количеством ионов, расположенных в исходных координаци-

онных слоях [1]. Важно подчеркнуть, что коэффициент, равный  $\frac{1}{2}$ , означает не половинный заряд иона, а количество ионов, расположенное на одинаковом расстоянии от исходного иона, уменьшенное в два раза.

Аналогично с решеткой типа CsCl рассматриваемая решетка обладает нескомпенсированным зарядом, распределенным по координационным слоям. Следовательно, для получения точного значения постоянной Маделунга и улучшения сходимости ряда необходимо воспользоваться методом Харисона. Результат расчета оказался равным 1,63795149128957. В свою очередь, справочное значение равно 1,638. Расчет производился для 2500 координационных слоев, а его время составило менее 40 минут.

### Заключение

Результаты расчетов постоянной Маделунга, проведенные для простых решеток кубической сингонии, показывают, что предлагаемый авторами способ компактного описания кристаллических решеток позволяет получать точный результат, совпадающий с общепринятым значением. При этом время, затраченное на вычисление константы, в десятки раз ниже по сравнению с использованием классического описания узлов кристаллической решетки. Также необходимо отметить универсальность способа, который дает возможность унифицировать рассмотрение кристаллических решеток различных типов. Дальнейшее усовершенствование программного продукта, при помощи которого производились вычисления, позволит рассматривать решетки не только кубической сингонии, но и другие. Например, во второй части работы будут представлены и проанализированы результаты расчетов постоянной Маделунга кристаллических решеток кубической сингонии сложных разновидностей.

### Библиографические ссылки

1. *Stahl P. H., Wermuth C.* Handbook of Pharmaceutical Salts: Properties, Selection, and Use // Wiley VCN: Zurich. – 2002.
2. *Rogers R. D., Seddon K. R.* Ionic Liquids-Solvents of the Future? // Science. – 2003. – Vol. 302.
3. *Emersleben O.* Näherungsformeln für die elektrostatische Energie einer Raumladung // Naturwissenschaften. – 1959. – Vol. 46.
4. *Izgorodina E. I.* The Madelung Constant of Organic Salts // Crystal growth and design. – 2009. – Vol. 9.
5. *Еремин И. Е., Сычев М. С.* Модифицированный алгоритм прямого расчета постоянной Маделунга // Информатика и системы управления. – 2010. – № 3 (25).
6. *Еремин И. Е., Сычев М. С.* Модифицированный алгоритм улучшения сходимости решеточных сумм // Информатика и системы управления. – 2010. – № 4 (26).
7. *Harrison W. A.* Simple calculation of Madelung constant // Physical Review B. – 2006. – Vol. 73.