
МАШИНОБУДУВАННЯ

УДК 514.18:620

В. О. Плоский, д.т.н., професор,
В. І. Скочко, асистент**ГЕОМЕТРИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ ІОННИХ КРИСТАЛІВ**

Стаття розкриває основні положення дискретного геометричного моделювання мікроструктури твердих тіл, кристалічним решіткам яких властивий гетерополярний зв'язок між правильно розміщеними в їх вузлах іонами.

Ключові слова: дискретне геометричне моделювання, іонна кристалічна решітка, молекулярна поляризуємість.

В. А. Плоский, д.т.н., професор,
В. И. Скочко, ассистент**ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ**

В статье раскрыты основные положения дискретного геометрического моделирования микроструктуры твёрдых тел, кристаллической решётке которых свойственна гетерополярная связь между правильно размещёнными в её узлах ионами.

Ключевые слова: дискретное геометрическое моделирование, ионная кристаллическая решётка, молекулярная поляризуемость.

V. O. Ploskyi, doctor of technical sciences, professor,
V. I. Skochko, assistant**GEOMETRICAL SIMULATION OF IONIC CRYSTALS STRUCTURE**

The article covers the main principles of discrete geometric simulation of solid microstructures which have crystal lattice with a heteropolar bonds between its ions.

Keywords: discrete geometrical modeling, ionic lattice, molecular polarizability.

Актуальність теми дослідження. Матеріали та вироби, що мають кристалічну структуру, набули широкого застосування при вирішенні багатьох наукових та прикладних задач. Кристали успішно застосовуються в електро- та радіотехніці, оптиці, спектроскопії, в хімічній та металургійній промисловості, а також у багатьох інших галузях. Окрім того, теоретичні та практичні дослідження будови кристалів, яких торкаються такі науки, як кристалохімія та кристалографія, значно розширили сучасне розуміння про утворення твердих речовин і, як наслідок, про природу мінералів земної кори.

У зв'язку з підвищенням попиту на кристали різної структури в промисловому виробництві та невелику їх кількість у формі чистих мінералів у природі часто виникає потреба штучно виготовляти необхідні кристали в лабораторних умовах. При цьому важливим є розуміння принципів та закономірностей взаємодії між елементами кристалічної решітки даного мінералу або речовини, оскільки коректність цих закономірностей може дати можливість проаналізувати причини виникнення мікроефектів у структурі кристалів з

МАШИНОБУДУВАННЯ

метою їх подальшої мінімізації. Тому актуальною і важливою є можливість моделювання процесу формоутворення кристалічних решіток різної природи, а також процесів їх деформування під дією зовнішніх впливів.

Постановка проблеми. Очевидно, що модель кристалічної решітки має базуватися на існуючих теоретичних положеннях, що описують взаємодію як між елементами решітки, які безпосередньо контактують і визначають топологію останньої, так і між віддаленими її елементами, які у менш значній мірі впливають один на одного, проте сили взаємодії між якими забезпечують стабільність статичного існування усєї кристалічної структури, запобігаючи її розпаду.

Аналіз основних досліджень. Відомо, що елементарні матеріальні частки (молекули, атоми, іони) газоподібних і рідких речовин мають високу кінетичну енергію та, перебуваючи у постійному русі, зіштовхуються, утворюючи зародки кристалів. Останні, в більшості випадків, розпадаються через власні коливання або їх бомбардування вільними частками. Для початку процесу кристалізації необхідно, щоб зародок досяг деяких критичних розмірів і містив таку кількість часток, яка б зробила подальше приєднання елементів енергетично вигіднішим за його розпад [1]. Така можливість у більшості речовин з'являється при зниженні температури, що зменшує частоту теплових коливань, або при зростанні концентрації речовини у розчині, що підвищує ймовірність зіткнень часток. Перегрупування хаотичних часток в регулярну решітку є найбільш енергетично вигідним, оскільки при цьому електричні сили взаємодії між цими частками набувають статичного характеру.

За характером сил взаємодії, типом зв'язків та часток, що розміщуються у вузлах кристалічної решітки, розрізняють такі види твердих тіл [2].

1. Іонні кристали, які мають гетерополярні (іонні) зв'язки між позитивними та негативними іонами у вузлах їх кристалічних сіток. Їх властивості: високі температури плавлення та теплоти сублімації; сильне поглинання в інфрачервоній області та мала електро- і теплопровідність за низьких температур; значна іонна провідність за високих температур.

2. Метали, зв'язок між атомами кристалічної решітки яких забезпечується валентними електронами, що покидають свої атоми та стають колективізованими, створюючи електронний газ у металах. Метали мають високі тепло- і електропровідності.

3. Валентні кристали, що характерні для кристалічних решіток напівпровідників та багатьох органічних твердих тіл. Гомеополярний зв'язок між нейтральними атомами решіток забезпечується квантово-механічною взаємодією. Мають високі температури плавлення, теплоти сублімації, показники міцності та низькі електропровідності.

4. Молекулярні кристали, у вузлах кристалічних решіток яких знаходяться молекули, а зв'язки між ними зумовлені силами Ван-дер-Ваальса. Мають низькі температури плавлення та кипіння, а також високу щільність упаковки кристалів.

5. Кристали з водневими зв'язками, які утворюються внаслідок віддачі атомами водню електронів атомам молекулам речовини, внаслідок чого утворені іони водню утворюють водневі зв'язки. Такі кристали відіграють важливу роль у процесах полімеризації.

Постановка завдання. Розглянемо характер взаємодії між елементами кристалічної решітки, а також процес її формоутворення та статичної стабілізації на прикладі першого виду твердих тіл. Для відтворення фрагменту іонної решітки необхідно в першу чергу встановити сили взаємного притягання між зв'язаними іонами та сили притягання й відштовхування, які про-

МАШИНОБУДУВАННЯ

являють по відношенню до довільного іона не зв'язані з даним елементарні частки. Очевидно, що врівноважений стан кожного іона описуватиметься системою геометричних рівнянь його положення, одержаних шляхом проєкціювання усіх діючих на нього фізичних сил. Система таких рівнянь, складена для кожного з іонів досліджуваного фрагмента сітки, й визначатиме форму останньої, засвідчуючи достовірність чи наближеність використовуваних у процесі пошуку діючих сил гіпотез.

Виклад основного матеріалу. Починаючи з розгляду сил взаємодії між з'єднаними умовними в'язями іонами кристалічної решітки, зазначимо, що при умові однаковості абсолютних величин сумарних електричних зарядів пари суміжних іонів (що складають молекулу), знаки яких протилежні, дану пару можна вважати еквівалентною електричному диполю з моментом, рівним \bar{p} [3]:

$$\bar{p} = q \cdot \bar{l}, \quad (1)$$

де: q – сумарна величина позитивних (чи рівних їм негативних) зарядів молекули; \bar{l} – вектор відстані між центрами ваги позитивних і негативних зарядів.

Такий підхід є широко уживаним по відношенню до речовин, що представляють собою діелектрики, електричний момент молекул яких пропорційний вектору напруженості \bar{E} зовнішнього поля. Молекули цих діелектриків називаються квазіупружними, і для них справедлива закономірність [4]:

$$\bar{p} = \beta \cdot \bar{E}, \quad (2)$$

де β – поляризуємість молекул даного діелектрика.

Прирівняємо праві частини виразів (1) та (2):

$$q \cdot \bar{l} = \beta \cdot \bar{E}. \quad (3)$$

Диполь, момент котрого пропорційний полю \bar{E} , називається квазіупружним диполем, оскільки формула (3) рівносильна припущенню, що між зарядами диполя діє квазіупружна сила взаємного притягання, абсолютна величина якої F пропорційна відстані l між зарядами:

$$F = \aleph \cdot l, \quad (4)$$

де \aleph – міра пружних сил або «коефіцієнт пружності» диполя (тобто молекули).

Окрім сили F на кожний заряд діє сила зовнішнього поля $\pm q \cdot E$, яка має зрівноважувати силу F . Таким чином, довжина квазіупружного диполя має визначатися співвідношенням:

$$\aleph \cdot l = q \cdot E. \quad (5)$$

Відтак, з рівностей (1) та (5), модуль моменту диполя має становити:

$$p = q \cdot l = q^2 \cdot E / \aleph. \quad (6)$$

При цьому, з урахуванням виразу (2), можемо виразити з рівняння (6) коефіцієнт пружності диполя \aleph :

$$\beta \cdot E = q^2 \cdot E / \aleph, \text{ звідки:}$$

$$\aleph = q^2 / \beta. \quad (7)$$

Для неполярних діелектриків (тих, що мають квазіупружні диполі) величину поляризуємість молекул β , із урахуванням відмінності ефективного та середнього макроскопічного діючих полів, можна виразити з рівняння Клаузіуса-Мосотті [3]:

$$(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2) = (\beta \cdot \rho \cdot N_A) / (3 \cdot \mu), \quad (8)$$

МАШИНОБУДУВАННЯ

де ε , ρ та μ – відповідно відносна діелектрична проникність, щільність та молекулярна маса діелектрика (кристала); N_A – число Авогадро.

Відтак, з урахуванням виразу (8), коефіцієнт пружності диполя \aleph можна записати у наступній формі:

$$\aleph = [q^2 \cdot \rho \cdot N_A \cdot (\varepsilon + 2)] / [3 \cdot \mu \cdot (\varepsilon - 1)]. \quad (9)$$

Розглянемо виражений стан статичної рівноваги деякого окремого i -го іона кристалічної решітки діелектрика, зв'язаного електричними силами з n суміжними іонами. При цьому вважатимемо, що даний іон входить до складу кристалічної структури зі зліченною кількістю елементарних часток – m . Тоді у векторній формі рівняння рівноваги досліджуваного іона матиме такий вид:

$$\sum_{j=1}^n \bar{\mathbf{F}}_{i,j} + \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i; k \neq j)}}^m \bar{\mathbf{G}}_{k,i} = 0. \quad (n \in m). \quad (10)$$

Тут: $\bar{\mathbf{F}}_{i,j}$ – вектори сил взаємодії з суміжними іонами, що становлять:

$$\bar{\mathbf{F}}_{i,j} = (\mathbf{F}_{i,j} / l_{i,j}) \cdot [(x_j - x_i) \cdot \bar{\mathbf{e}}_x + (y_j - y_i) \cdot \bar{\mathbf{e}}_y + (z_j - z_i) \cdot \bar{\mathbf{e}}_z]; \quad (11)$$

$\bar{\mathbf{G}}_{k,i}$ – вектори Кулонівських сил електростатичної взаємодії між зарядами позитивних і негативних іонів решітки, які не суміжні з досліджуваним іоном, та безпосередньо даним іоном; ці сили становлять:

$$\bar{\mathbf{G}}_{k,i} = \left(\frac{q_k \cdot q_i}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{k,i}^3} \right) \cdot [(x_i - x_k) \cdot \bar{\mathbf{e}}_x + (y_i - y_k) \cdot \bar{\mathbf{e}}_y + (z_i - z_k) \cdot \bar{\mathbf{e}}_z], \quad (12)$$

де: ε_0 – електрична стала; $r_{k,i}$ – відстань між даним i -м та деяким k -м іоном з множини елементарних часток досліджуваного фрагмента кристалічної решітки.

Враховуючи вирази (11) та (12), рівняння (10) в проекціях набуває наступної форми:

$$\left(\sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i; k \neq j)}}^m \left(\frac{q_k \cdot q_i}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{k,i}^3} \right) - \sum_{j=1}^n \left(\frac{F_{i,j}}{l_{i,j}} \right) \right) \cdot u_i + \sum_{j=1}^n \left(\frac{F_{i,j}}{l_{i,j}} \right) \cdot u_j - \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i; k \neq j)}}^m \left(\frac{q_k \cdot q_i}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{k,i}^3} \right) \cdot u_k = 0. \quad (13)$$

де u – узагальнене позначення координат, а q_i та q_k – це відповідно заряди взаємодіючих i -го та k -го іонів.

Перепишемо останній вираз із використанням міри пружних сил \aleph диполя:

$$\left(\sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i; k \neq j)}}^m \left(\frac{q_k \cdot q_i}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{k,i}^3} \right) - \sum_{j=1}^n \aleph_j \right) \cdot u_i + \sum_{j=1}^n (\aleph_j \cdot u_j) - \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i; k \neq j)}}^m \left(\frac{q_k \cdot q_i}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{k,i}^3} \right) \cdot u_k = 0. \quad (14)$$

Однак, у зв'язку із нейтральністю кожної пари суміжних іонів та однаковістю міри поляризованості β молекул кристала по усьому об'єму, можна стверджувати, що коефіцієнт пружності диполів даного діелектрика також є сталим по об'єму кристала: $\aleph = \text{const}$. При цьому рівність (14) приймає наступну форму:

$$\left(\sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i; k \neq j)}}^m \left(\frac{q_k \cdot q_i}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{k,i}^3} \right) - n \cdot \aleph \right) \cdot u_i + \sum_{j=1}^n (\aleph \cdot u_j) - \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i; k \neq j)}}^m \left(\frac{q_k \cdot q_i}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{k,i}^3} \right) \cdot u_k = 0. \quad (15)$$

МАШИНОБУДУВАННЯ

Для простоти подальшої комп'ютерної реалізації цього виразу перепишемо його у різницевій формі наступним чином:

$$-n \cdot u_i + \sum_{j=1}^n u_j = -\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \aleph} \cdot \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i; k \neq j)}}^m q_k \cdot q_i \cdot (u_i - u_k) / r_{ki}^3 \quad (16)$$

Така форма запису є особливо зручною для здійснення ітераційного числення методом поступових наближень [5].

Складаючи систему рівнянь типу (16) для кожного з іонів кристалічної решітки у відповідності до наперед визначеної топології та розв'язуючи цю систему відносно невідомих координат, одержимо форму модельованого фрагмента твердої речовини.

Представляє інтерес і моделювання деформованого стану досліджуваного фрагмента під дією деяких сторонніх навантажень. Така можливість надасть уявлення про шляхи корегування решіток кристалів у процесі їх штучного вирощування. З урахуванням зовнішніх зусиль \bar{D}_i векторне рівняння рівноваги довільного i -го іона набуває форми:

$$\sum_{j=1}^n \bar{F}_{i,j} + \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i; k \neq j)}}^m \bar{G}_{k,i} + \bar{D}_i = 0. \quad (n \in m) \quad (17)$$

По аналогії з виразом (10), рівняння (17) в проєкціях можна переписати наступним чином:

$$-n \cdot u_i + \sum_{j=1}^n u_j = -\frac{1}{\aleph} \cdot \left(\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i; k \neq j)}}^m q_k \cdot q_i \cdot (u_i - u_k) / r_{ki}^3 + D_{i(s)} \right) \quad (18)$$

На основі запропонованої вище методики було відтворено фрагмент іонної кристалічної решітки галіту (NaCl) (рис. 1,а). Як **приклад** було розглянуто елементарну комбінацію з восьми іонів (A, B, C, D, E, F, G та H) даної солі (рис. 1,б). Вихідні та крайові умови були наступними: іони A, B, C та D вважатимемо вільними (тобто такими, що мають перебувати у рівновазі під дією інших електричних зарядів системи); прогнозовані координати усіх вузлів наведено у таблиці 1 (відповідно до експериментальних даних відстань між центрами суміжних зарядів має становити $l_{NaCl} = 2,8150 \times 10^{-10}$ м); ефективні заряди іонів галіту рівні $q_{Na^+} = 0,78 \cdot e$, $q_{Cl^-} = -0,78 \cdot e$ (тут $e = -1,60219 \times 10^{-19}$ К – елементарний електричний заряд); діелектрична проникність галіту $\epsilon_{NaCl} = 6,0$; молекулярна маса $\mu_{NaCl} = 58,5$ г/моль; електрична стала $\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-19}$ К²/(Н·м²); густина галіту $\rho_{NaCl} = 2,165$ г/см³; число Авогадро $N_A = 6,06 \times 10^{23}$. Вважатимемо, що дія зовнішніх сил відсутня.

Таблиця 1

Прогнозовані координати іонів кристалічної сітки

Координати, м×10 ⁻¹⁰	Позначення іонів NaCl							
	A	B	C	D	E	F	G	H
X	2.8150	0.0000	0.0000	2.8150	2.8150	0.0000	0.0000	2.8150
Y	0.0000	0.0000	2.8150	2.8150	0.0000	0.0000	2.8150	2.8150
Z	2.8150	2.8150	2.8150	2.8150	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Система рівнянь рівноваги, що визначає геометричну форму досліджуваного фрагмента решітки, має вид:

МАШИНОБУДУВАННЯ

$$\begin{aligned}
 -3 \cdot u_A + u_B + u_E + u_D &= \frac{-1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot N} \left[q_A \cdot q_F \cdot (u_A - u_F) / r_{AF}^3 + q_A \cdot q_H \cdot (u_A - u_H) / r_{AH}^3 + \right. \\
 &\quad \left. + q_A \cdot q_C \cdot (u_A - u_C) / r_{AC}^3 + q_A \cdot q_G \cdot (u_A - u_G) / r_{AG}^3 \right]; \\
 -3 \cdot u_B + u_A + u_F + u_C &= \frac{-1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot N} \left[q_B \cdot q_E \cdot (u_B - u_E) / r_{BE}^3 + q_B \cdot q_D \cdot (u_B - u_D) / r_{BD}^3 + \right. \\
 &\quad \left. + q_B \cdot q_G \cdot (u_B - u_G) / r_{BG}^3 + q_B \cdot q_H \cdot (u_B - u_H) / r_{BH}^3 \right]; \\
 -3 \cdot u_C + u_B + u_G + u_D &= \frac{-1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot N} \left[q_C \cdot q_F \cdot (u_C - u_F) / r_{CF}^3 + q_C \cdot q_A \cdot (u_C - u_A) / r_{CA}^3 + \right. \\
 &\quad \left. + q_C \cdot q_H \cdot (u_C - u_H) / r_{CH}^3 + q_C \cdot q_E \cdot (u_C - u_E) / r_{CE}^3 \right]; \\
 -3 \cdot u_D + u_A + u_H + u_C &= \frac{-1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot N} \left[q_D \cdot q_E \cdot (u_D - u_E) / r_{DE}^3 + q_D \cdot q_B \cdot (u_D - u_B) / r_{DB}^3 + \right. \\
 &\quad \left. + q_D \cdot q_G \cdot (u_D - u_G) / r_{DG}^3 + q_D \cdot q_F \cdot (u_D - u_F) / r_{DF}^3 \right];
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

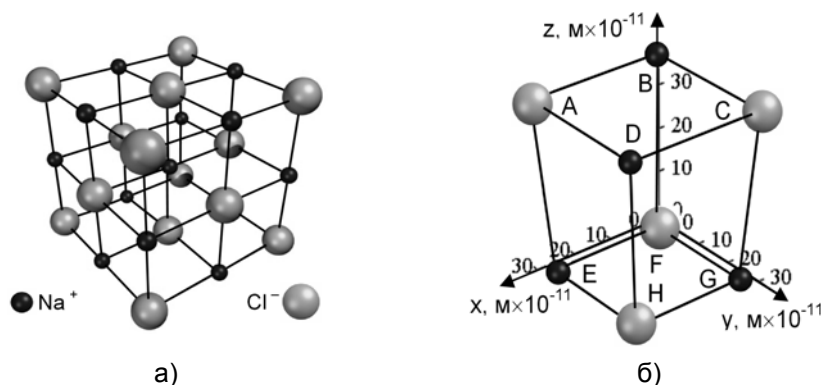


Рис. 1. Моделювання фрагмента іонної кристалічної решітки галіту: а) кубічна структура решітки; б) відтворений фрагмент кристала NaCl з восьми іонів

Результати розрахунку системи рівнянь (19) представлені в таблиці 2. Форму модельованого фрагмента кристалічної решітки галіту зображено на рисунку 1,б.

Таблиця 2

Розрахункові координати іонів кристалічної сітки

Координати, м×10 ⁻¹⁰	Позначення іонів NaCl							
	A	B	C	D	E	F	G	H
X	3.0985	-0.2835	-0.2835	3.0985	2.8150	0.0000	0.0000	2.8150
Y	-0.2835	-0.2835	3.0985	3.0985	0.0000	0.0000	2.8150	2.8150
Z	3.7677	3.7677	3.7677	3.7677	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Слід зазначити, що призматична форма одержаної решітки (а не кубічна, як це було очікувано) може бути пояснена наближеністю принципу визначення поляризованості молекул β, а також недостатньою для стабільності існування зародка кристала галіту кількістю іонів.

Висновки. Запропонована методика моделювання мікроструктури іонних кристалів може бути успішно застосована для відтворення форми кристалічної решітки будь-яких твердих речовин даного виду. При цьому існує можливість врахування не лише фізичних властивостей досліджуваних

МАШИНОБУДУВАННЯ

речовин, а й впливу на них сторонніх сил. Геометрична інтерпретація стану рівноваги окремих іонів дозволяє віднести дану методику до інструментів теоретичної механіки.

Література

1. Bunn C. Crystals. Their Role In Natural and In Science / Charles Bunn. – New York and London : Academic Press, 1964.
2. Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю. К. Егоров-Тисменко; под ред. академика В. С. Урусова. – М. : КДУ, 2005. – 592 с.
3. Яворский Б. М. Справочник по физике: для инженеров и студентов / Б. М. Яворский, А. А. Детлаф. – [изд. 7-е, испр.] - М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1979. – 944 с.
4. Тамм И. Е. Основы теории электричества: учеб. пособие для вузов. / И. Е. Тамм. – [изд. 11-е, испр. и доп.] - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 616 с.
5. Прикладна геометрія та інженерна графіка. Спеціальні розділи. Випуск 1 / С. М. Ковальов, М. С. Ігумен, С. І. Пустюльга, В. Є. Михайленко та ін.; за ред. В. Є. Михайленка. – Луцьк : Редакційно-видавничий відділ ЛДТУ, 2006. – 256 с.
6. Теоретическая механика. Упругие и тепловые свойства идеальных кристаллов / И. Е. Беринский [и др.]; под ред. А. М. Кривцова. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – 143 с.

Надійшла 22.11.2012 р.