

УДК 538.915, 539.713 + 004.421

© 2013 г. **И.Е. Еремин**, д-р техн. наук,
А.С. Бартошин
(Амурский государственный университет, Благовещенск)

СТЕРЕОМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОЭФФИЦИЕНТА КОМПАКТНОСТИ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Рассматривается методика стереометрического расчета коэффициента компактности кристаллической решетки. Представлены результаты расчета коэффициента компактности для кристаллических оксидов кубической сингонии. Эффективность методики подтверждается путем анализа трехмерной визуализации кристаллических решеток.

Ключевые слова: элементарная ячейка кристаллической решетки, коэффициент компактности кристалла, оптический показатель преломления, вычислительный эксперимент; компьютерная визуализация.

Введение

Структура кристалла определяет очень многие из его свойств. В отличие от стекол и жидкостей, кристаллы могут обладать рядом интересных свойств (сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими, двулучепреломлением), и их свойства могут зависеть от ориентации кристалла, поэтому моделирование структуры кристаллов является актуальной задачей.

В кристаллографии для описания атомно-кристаллической структуры используют понятие кристаллической решетки, являющейся пространственной сеткой с ионами в узлах. Атомно-кристаллическая структура может быть представлена не рядом периодически повторяющихся объемов, а одной элементарной ячейкой. Так называется ячейка, повторяющаяся во всех трех измерениях путем трансляции которой можно полностью воспроизвести структуру кристалла.

Симметрия кристалла не позволяет однозначно описать кристаллическую решетку, для ее моделирования необходимо также определить расстояния между узлами ячейки. Расположение узлов кристаллической решетки определяется компактностью ее упаковки. Однако в литературе значения коэффициентов компактности встречаются лишь для нескольких решеток, а расчетные методики применимы только к однокомпонентным соединениям. В связи с этим и требуется разработка эффективных методик расчета компактности для двухкомпонентных кристаллических решеток.

Классическая методика описания кристаллической решетки

Кристаллография зародилась в древности и развивалась в тесной связи с минералогией как наука, устанавливающая законы огранения кристаллов. Еще до открытия дифракции рентгеновских лучей основным методом описания и идентификации кристаллов был метод, основанный на гониометрии. Наблюдение и измерение огранения кристаллов, установление законов огранения — предмет геометрической кристаллографии. На основе геометрической кристаллографии возникла гипотеза об упорядоченном, трехмерно-периодическом расположении в кристалле составляющих его частиц, в современном понимании — атомов и молекул, которые образуют кристаллическую решетку. Геометрическая кристаллография изучает основные метрические характеристики кристаллической решетки, периоды повторяемости и углы элементарной ячейки, разрабатывает методы их описания и устанавливает закономерности их огранения.

Впоследствии была разработана теория симметрии кристаллов – их внешних форм (А.В. Гадолин, 1867) и внутреннего строения (О. Бравэ). Согласно теории внутреннего строения геометрической схемой, описывающей расположение материальных частиц в кристалле, является пространственная решетка. Она строится на трех не компланарных векторах трансляции, соединяющих один из узлов решетки с тремя другими. Эти векторы называются базисными.

Точки пересечения трансляций называются узлами, если при перемещении из одного узла пространственной решетки в другой мы попадаем в абсолютно идентичную точку, – говорят, что кристалл обладает трансляционной симметрией.

Параллелепипед, построенный на трех базисных векторах, именуется элементарной ячейкой. Ее повторением в пространстве получается вся периодическая решетка. Исходя из идеи о периодическом разложении центров масс сферических материальных частиц в кристаллическом веществе, Бравэ показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов решеток, различающихся формами элементарных ячеек и симметрией, подразделяющейся на 7 кристаллографических сингоний.

Лишь в 1912 г. М. Лауэ удалось показать, что рентгеновские лучи претерпевают дифракцию на атомных решетках. Однако расшифровать рентгенограммы удалось лишь Брэггу, он показал, что рентгенограмма кристалла представляет собой узор из темных линий, как отражений атомных плоскостей. Таким образом, симметрия рентгенограммы дает возможность определить симметрию кристалла. Проведенные опыты подтвердили теоретические исследования, однако определение симметрии недостаточно, надо определить еще взаимное расположение частиц и расстояния между ними. Согласно рентгенограмме, полученной Брэггом при исследовании кристалла NaCl, его решетка состоит из чередующихся ионов хлора и натрия, уложенных в шахматном порядке, для расчета расстояния между которыми была предложена следующая формула [1]:

$$\rho = M/2Nd^3, \quad (1)$$

где M – молекулярная масса, определяемая как сумма молекулярных масс аниона и катиона; N – число Авогадро; d – расстояние между ионами.

В свою очередь, формула (1) может быть записана в виде:

$$\frac{M\rho}{Nd^3} = \frac{V_a}{V} = \frac{1}{2}. \quad (2)$$

Таким образом, значение $1/2$ представляет собой коэффициент компактности γ кристаллической решетки типа *NaCl* так как представляет собой отношение объема, занимаемого атомами, ко всему объему решетки [2]:

$$\gamma = \frac{V_a}{V}. \quad (3)$$

В существующей литературе описаны вычислительные методики коэффициента компактности только для чистых металлов, поскольку они являются наиболее простыми для исследования. Практически все они имеют одну из трех кристаллических решеток: объемно-центрированную кубическую, гранецентрированную кубическую или гексагональную плотноупакованную.

Для описания перечисленных кристаллических решеток удобно использовать модель твердых шаров [3], в соответствии с которой считается что атомы или ионы представляют несжимаемые шары заданного радиуса, уложенные до соприкосновения друг с другом. Для такой модели вводятся две характеристики:

1. Координационное число – число атомов, находящихся на ближайшем расстоянии от данного, т.е. соприкасающегося с ним.

2. Коэффициент компактности упаковки – доля пространства, занятая шарами-атомами.

Следовательно, применительно к чистым металлам выражение (1) может быть эквивалентно записано следующим образом:

$$\gamma = \frac{4\pi r^3 n}{3V}, \quad (4)$$

где r – радиус иона; n – базис, или число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку; V – объем элементарной ячейки.

К примеру, элементарная ячейка примитивной кубической решетки, изображенная на рис. 1, представляет собой куб, в каждой из вершин которого расположен один атом. Такая решетка схожа с кристаллической решеткой типа *NaCl*. Кратчайшее расстояние между атомами, точнее их центрами – это расстояние между двумя ионами вдоль ребра элементарной ячейки. Если ребро куба равно a , то атомный радиус $r = a / 2$. Каждый атом окружен 6 соседями, расположенными на расстоянии a , т.е. координатное число равно 6.

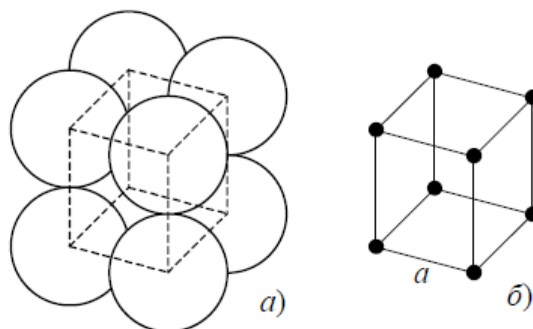


Рис 1. Примитивная кубическая решетка: a – укладка атомов; \bar{b} – элементарная ячейка.

Из рис. 1 видно, что каждый из восьми атомов, образующих ячейку, принадлежит не только этой ячейке, но и ее соседям. Таким образом элементарной ячейке принадлежит лишь $1/8$ каждого из атомов. Следовательно, число атомов, входящих в ее состав, равно 1, а компактность упаковки:

$$\gamma = \frac{4\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3 \cdot 1}{3a^3} = \frac{\pi}{6}. \quad (5)$$

Рассмотрим объемно-центрированную кубическую решетку, представленную на рис. 2, схожую структуру имеет и кристаллическая решетка типа $CsCl$. В ней атомы расположены в вершинах и центре элементарной ячейки, поэтому кратчайшее расстояние между центрами атомов – вдоль диагоналей куба и может быть рассчитано как $r = a\sqrt{3}/4$, а координационное число равно 8.

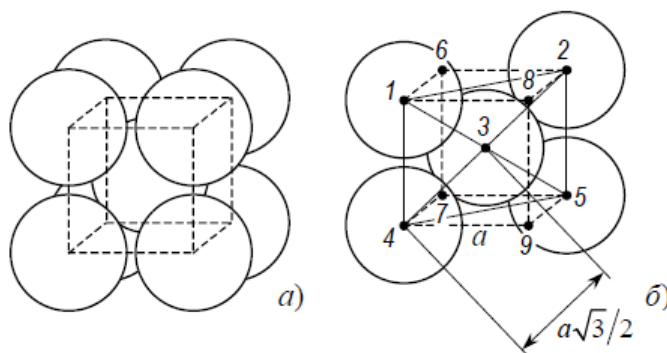


Рис 2. Объемно-центрированная кубическая решетка:
 a – укладка атомов; b – элементарная ячейка.

Как и в примитивной элементарной ячейке, суммарный объем атомов, находящихся в вершинах, равен 1, – следовательно, элементарная ячейка содержит 2 атома, а компактность упаковки:

$$\gamma = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\left(a\sqrt{3}/4\right)^3 \cdot 2}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8}. \quad (6)$$

Описанная методика расчета неприменима к многокомпонентным кристаллам, так как их радиус не может быть определен через межъядерное расстояние. Для выхода из сложившейся ситуации была разработана стереометрическая коэффициент компактности кубических решеток.

Стереометрическая модель коэффициента компактности решетки

Для расчета численной величины γ многокомпонентных кристаллов была разработана стереометрическая модель коэффициента компактности решетки, суть которой заключается в применении для описания трехмерной структуры кристалла понятия геометрического фрактала, при формировании которого используются два его базовых элемента – элементарная образующая кристаллической ячейки и ее пространственный генератор.

Образующая представляет собой элементарный куб, в вершинах которого размещаются атомы, входящие в формульную единицу кристалла, а его объем от-

вечает полному охвату рассматриваемой формульной единицы. В свою очередь пространственный генератор кристаллической решетки представляет набор соприкасающихся между собой образующих, позволяющий в результате своего бесконечного отображения в пространстве смоделировать генерируемую кристаллическую решетку.

Для примера рассмотрим кристаллические решетки, соответствующие описанным ранее классической методикой. На рис. 3 изображена кристаллическая решетка типа галита $NaCl$, представляющая собой примитивную кубическую решетку, а также ее генератор и образующая.

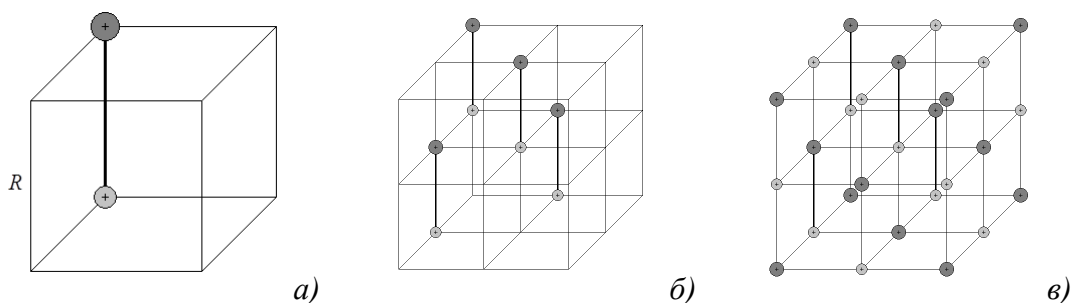


Рис 3. Стереометрическая модель решетки типа $NaCl$ (галит):
 a – образующая; b – генератор, $в$ – элементарная ячейка.

Базовые элементы, выделенные в соответствии с предлагаемой стереометрической методикой, а также общая структура решеток типа $CsCl$ и $\alpha-ZnS$ (сфалерита) представлены на рис. 4 и 5.

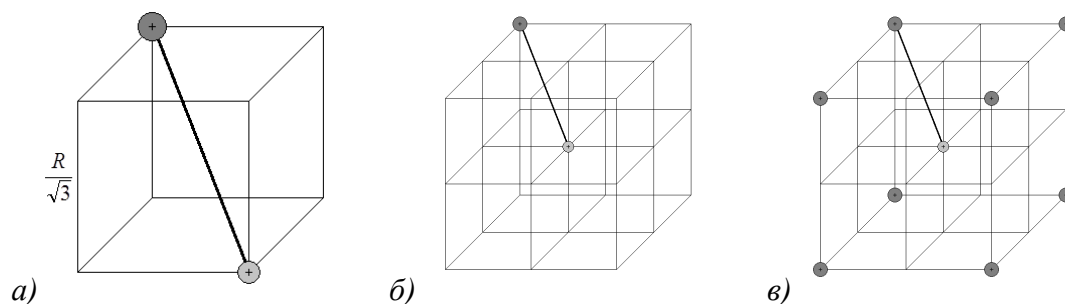


Рис 4. Стереометрическая модель решетки типа $CsCl$:
 a – образующая; b – генератор, $в$ – элементарная ячейка.

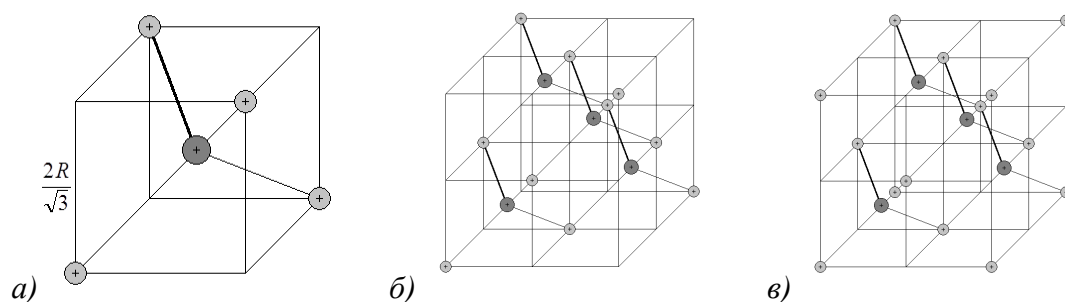


Рис 5. Стереометрическая модель решетки типа $\alpha-ZnS$ (сфалерита):
 a – образующая; b – генератор, $в$ – элементарная ячейка.

На основе выделенных элементов элементарной ячейки опишем значение коэффициента ее компактности. Из предыдущих расчетов видно, что ключевыми значениями, необходимыми для расчета коэффициента компактности, являются расстояние между центрами ближайших атомов и длина ребра элементарной ячей-

ки, поэтому в рамках описываемой методики отношение объемов может быть заменено объемом отношения межъядерного расстояния к длине ребра образующей:

$$K_{обр}^3 = \frac{R}{a_{обр}}, \quad (7)$$

где R – расстояние между центрами ближайших атомов; $a_{обр}$ – длина ребра образующей кристаллической ячейки.

Как видно из рис. 5, в составе образующих может быть несколько формульных единиц, поэтому вводится дополнительный коэффициент, характеризующий количество линейных участков, оказавшихся в составе образующей. Кроме того, генераторы всех рассматриваемых кристаллов имеют в своем составе как образующие, так и пустоты – следовательно, необходимо учитывать пористость кристаллической ячейки:

$$P_{стр} = \frac{\sum V_{обр}}{V_{ген}}, \quad (8)$$

где P – пористость; $V_{обр}$ – объем образующей; $V_{ген}$ – объем генератора.

Таким образом, на основании описанного ранее может быть получена следующая формула определения коэффициента компактности, которую можно проверить эмпирически:

$$\gamma = K_{обр}^3 N_{обр}^2 P_{стр}, \quad (9)$$

где $N_{обр}$ – общее число линейных участков формульной единицы кристалла, оказавшихся в составе образующей его ячейки.

Результат применения формулы (9) к кристаллическим решеткам типа $NaCl$, $CsCl$, $\alpha-ZnS$ соответственно представлены далее и эквивалентны значениям, рассчитанным ранее и описанным в литературе:

$$\gamma = 1^3 \cdot 1^2 \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2}; \quad (10)$$

$$\gamma = (\sqrt{3})^3 \cdot 1^2 \cdot \frac{1}{8} = \frac{3\sqrt{3}}{8}; \quad (11)$$

$$\gamma = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3 \cdot 1^2 \cdot \frac{1}{2} = \frac{3\sqrt{3}}{16}. \quad (12)$$

Рассмотрим решетки, которые могут быть описаны стереометрической методикой, но не имеют описанных в литературе коэффициентов компактности. На рис. 6 представлена кристаллическая решетка типа кристобалита и базовые элементы стереометрической модели, а результат применения полученной расчетной формулы к рассматриваемой кристаллической решетке представлен выражением:

$$\gamma = \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 \cdot 4^2 \cdot \frac{1}{2} = \frac{3\sqrt{3}}{8}. \quad (13)$$

Кристаллическая решетка типа куприта, представленная на рис. (7), имеет такую же образующую, что и решетка типа кристобалита, и различаются они лишь

пористостью генератора. Результат применения полученной расчетной формулы к рассматриваемой кристаллической решетке представлен выражением:

$$\gamma = \left(\frac{\sqrt{3}}{4} \right)^3 \cdot 4^2 \cdot 1 = \frac{3\sqrt{3}}{4}. \quad (14)$$

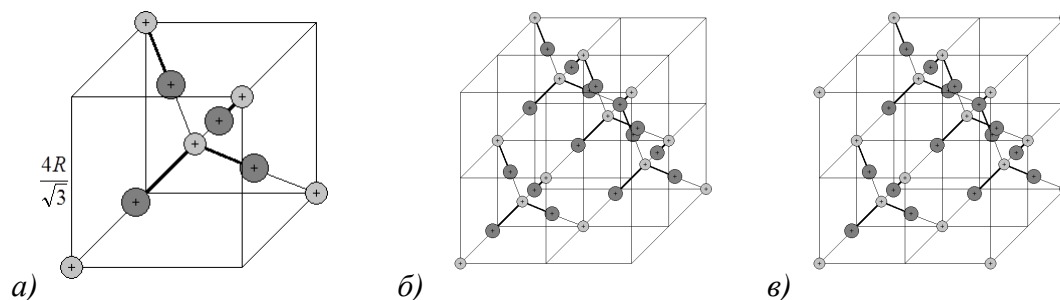


Рис 6. Стереометрическая модель решетки α - SiO_2 (кristобалит):
а) схема элементарной кубической образующей ячейки; б) схема пространственного генератора ячейки; в) схема кристаллической ячейки.

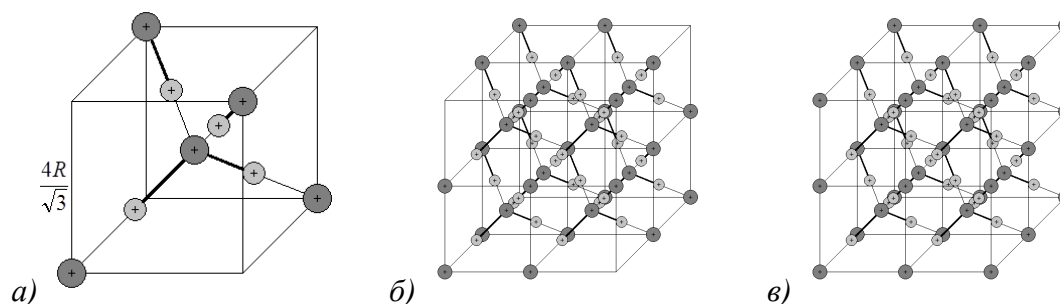


Рис 7. Стереометрическая модель решетки α - Cu_2O (куприт):
а) схема элементарной кубической образующей ячейки; б) схема пространственного генератора ячейки; в) схема кристаллической ячейки.

Значения γ , полученные при помощи эмпирической формулы (9), не могут быть проверены для кристаллических решеток типа кристобалита и куприта, однако их адекватность может быть определена путем опосредованной визуализации электронной конфигурации соответствующих им кристаллов [4].

Методика проверки

Для моделирования диэлектрических спектров кристаллов, наблюдаемых в области их упругой электронной поляризации, использована методика, описанная в работе [5]. Электронная конфигурация кристалла периклаза, имеющего решетку типа NaCl , представлена на рис. 8. Анализ полученного диагонального сечения позволяет констатировать, что применение коэффициента компактности, рассчитанного по формуле (10), дает картину без пересечения электронных орбиталей.

Аналогичный результат имеет место при моделировании электронной конфигурации куприта, опосредованная визуализация которой представлена на рис 9.

Для проверки адекватности коэффициента компактности решетки типа кристобалита β - SiO_2 было проведено моделирование электронной конфигурации однотипного ей кристалла бадделеита, представленной на рис. 10.

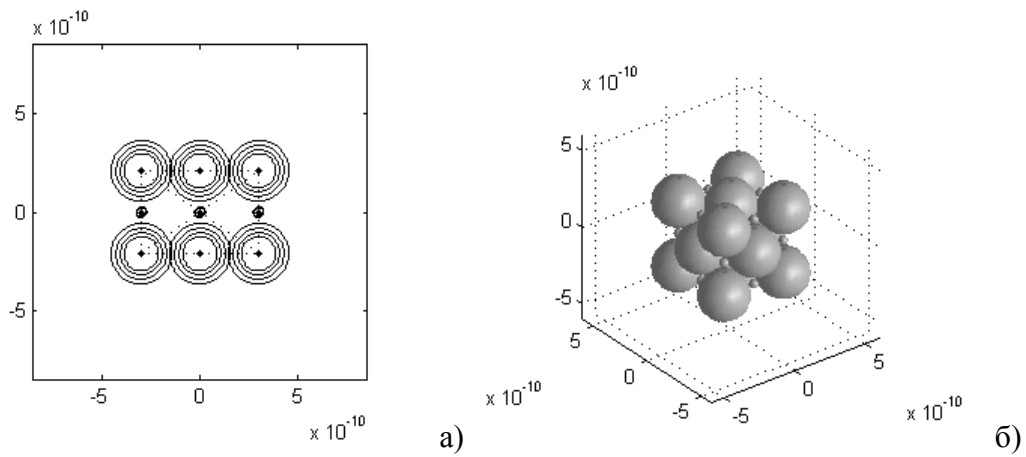


Рис. 8. Электронная конфигурация элементарной ячейки периклаза MgO :
 а) основная диагональная плоскость; б) трехмерная визуализация.

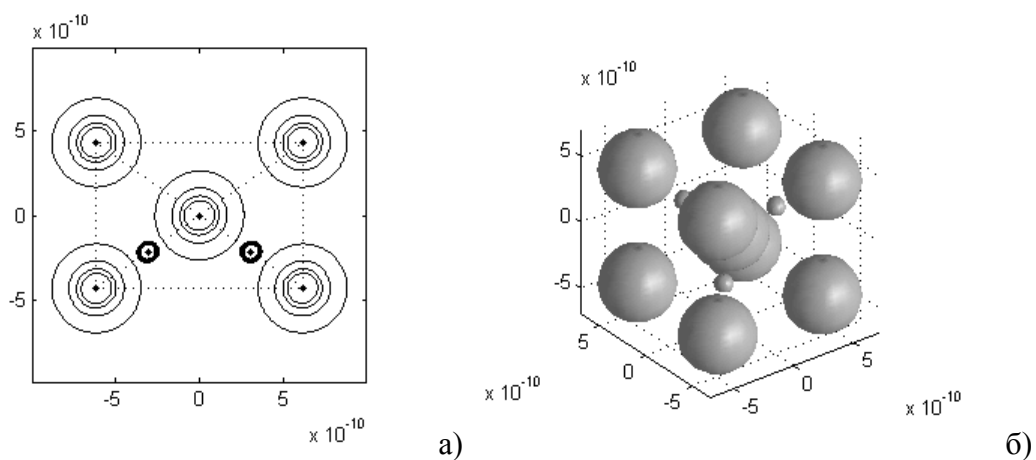


Рис. 9. Электронная конфигурация элементарной ячейки куприта Cu_2O :
 а) основная диагональная плоскость; б) трехмерная визуализация.

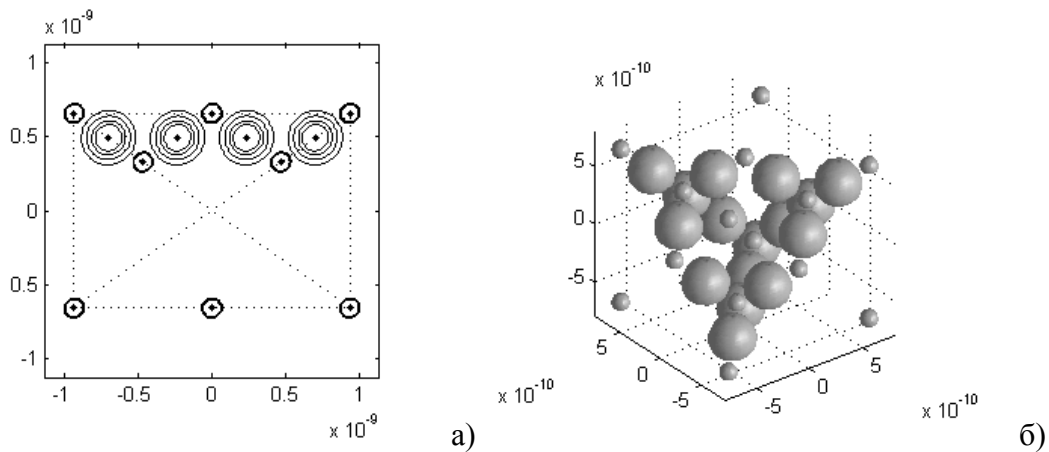


Рис. 10. Электронная конфигурация элементарной ячейки бадделеита ZrO_2 :
 а) основная диагональная плоскость; б) трехмерная визуализация.

Заключение

Анализ визуализационных картин, полученных путем имитационного моделирования проведенного по методике [5] с использованием контрольных спектров [6], позволяет достаточно обоснованно констатировать, что методика предлагаемая в настоящей работе является весьма эффективной.



Полученные электронные конфигурации всех рассмотренных кристаллов оказались близкими к общепринятой трактовке характерной ионной химической связи, а значения коэффициента компактности совпадают с указанными в литературе. Описанный подход может быть применен для подсчета коэффициентов компактности других двух компонентных кристаллов кубической сингонии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаскольская М.П. Очерки о свойствах кристаллов. – М.: Химия, 1978.
2. Комарова О.С. Технология конструкционных материалов. – Минск: Новое знание, 2005.
3. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976.
4. Плутенко А.Д., Еремин И.Е., Еремина В.В. Метод опосредованной визуализации наноструктур // Информатика и системы управления. – 2012. – № 3(33). – С.83-96.
5. Еремин И.Е., Бартошин А.С. Опосредованная визуализация наноструктуры кубических оксидных кристаллов // Информатика и системы управления. – 2012. – № 4(34). – С.56-63.
6. SOPRA N&K Database. – <http://www.sopra-sa.com>.

E-mail:

Еремин Илья Евгеньевич – marinecops@mail.ru;

Бартошин Алексей Степанович – blg.silence.ru@gmail.com

УДК 519.612.2

© 2013 г. А.Н. Камаев

(Вычислительный центр ДВО РАН, Хабаровск)

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛГОРИТМОВ УПОРЯДОЧИВАНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ЗАДАЧАХ КОМПЬЮТЕРНОГО ЗРЕНИЯ

Описана процедура решения больших систем линейных алгебраических уравнений с разреженными матрицами, возникающих при проектировании систем компьютерного зрения. Исследована эффективность трех алгоритмов упорядочения изображений для увеличения разреженности системы, предложена модификация алгоритма вложенных сечений для наборов изображений с нерегулярными связями.

Ключевые слова: система линейных алгебраических уравнений, метод наименьших квадратов, метод вложенных сечений, метод параллельных сечений, заполнение матрицы, разреженная матрица.

Введение

Многие задачи компьютерного зрения, связанные с относительной ориентацией больших наборов пересекающихся изображений, приводят к необходимости