На правах рукописи

Сычев Михаил Сергеевич

# **МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК**

Специальность 05.13.18 – математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре

2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Амурский государственный университет» на кафедре информационных и управляющих систем.

Научный руководитель:	доктор технических наук, доцент, Еремин Илья Евгеньевич.
Официальные оппоненты:	Криштоп Виктор Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения», г. Хабаровск, заведующий кафед- рой физики и теоретической механики.
	Чье Ен Ун, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Тихоокеанский государственный университет», г. Хабаровск, заведующий кафедрой автоматики и системо- техники.
Ведущая организация:	ФГБОУ ВПО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники», г. Томск.

Защита состоится «22» <u>мая</u> 2015 года в 14 <sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.092.03 в ФГБОУ ВПО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет» по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27; e-mail: cvmi@knastu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета» и на сайте http://sovet.knastu.ru.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_ 2015 года.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат физ.-мат. наук

aprison )

К.С. Бормотин

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время является достаточно очевидным, что основные технические особенности любого технологического процесса, так или иначе, определяются физико-химическими свойствами применяемых в нем вещественного сырья и инструментальных материалов. Например, проблема повышения зарядной емкости литий-ионных аккумуляторов, используемых в подавляющем большинстве современных портативных электронных устройств, связана с поиском катодных материалов, обладающих кристаллической структурой наиболее выгодной с энергетической точки зрения. Кроме того, такие фундаментальные параметры конденсированного вещества, как энергетическая постоянная Маделунга, а также плотность пространственной упаковки молекулярной решетки, нашли весьма перспективное применение для изучения химической стабильности и биологической доступности новейших лекарственных препаратов.

Одной из важнейших структурно-энергетических характеристик твердых тел, является так называемая «постоянная Маделунга» – константа, характеризующая кулоновское взаимодействие между ионами, образующими кристаллическую решетку заданного типа. При этом численное значение постоянной Маделунга дает возможность теоретического определения полной энергии исследуемой структуры, ее стабильности, а также модуля упругости конкретного кристалла. На текущий момент существуют различные способы расчета рассматриваемой константы – метод Маделунга для прямого суммирования членов знакопеременного ряда; полуэмпирические методы Эвьена и Эвальда; метод Харрисона, учитывающий действие не скомпенсированного заряда. В свою очередь, все перечисленные подходы опираются на использование классического описания строения кристаллической решетки, которое изначально является достаточно громоздким, т.к. требует детализации пространственных координат и зарядов каждой из частиц в отдельности, что в результате налагает существенные ограничения на величину объема кристалла, практически рассматриваемого для проведения численного расчета.

Другой важной характеристикой кристаллического вещества является структурная плотность (коэффициент компактности) его пространственной упаковки – безразмерная величина, рассчитываемая как отношение суммарного объема, занятого всеми отдельными частицами исследуемого кристалла, к внутреннему объему его результирующей пространственной структуры. При этом значение коэффициента компактности играет важную роль для теоретического определения структурных параметров кристалла, что является необходимым условием при формировании геометрической модели атомного каркаса элементарной ячейки кристалла. В свою очередь, численные величины коэффициентов компактности типовых решеток в настоящее время определяется только аналитическими методами расчета, непосредственно реализуемыми на основе классического описания строения кристаллической решетки, обладающего вышеуказанными недостатками. Таким образом, разработка математических моделей и численных методов, эффективно описывающих микроскопические структурные параметры кристаллического вещества на прикладном инженерном уровне, позволяющем унифицировать процедуру подготовки исходных данных, необходимых для компьютеризации проводимых технических расчетов, является достаточно актуальной научно-технической задачей.

Основные разделы диссертации выполнялись в рамках тематики госбюджетной НИОКР АмГУ: «Компьютерное моделирование характеристик природных и технических систем» (2010-2014 гг., гос. № 0120.1053818).

**Основная цель** проведенного исследования заключается в создании математической модели, позволяющей эффективно моделировать энергетические и структурные параметры кристаллов кубической сингонии, а также разработке численных методов расчета данных параметров и реализации программного продукта автоматизирующего проведение вычислений.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1) анализ существующих физико-математических моделей кристаллической структуры и выявление их слабых и сильных сторон;

2) синтез математической модели, использующей классические теоритические предпосылки и адекватно характеризующей энергетические и структурные параметры кристалла;

3) создание эффективных алгоритмов расчета энергетических и структурных параметров кристалла;

4) компьютерное моделирование энергетических и структурных параметров выбранного набора реальных кристаллов и сравнение полученных результатов со значениями параметров, доступными в справочной литературе.

*Методы исследования:* теория рядов, тензорное исчисление, теория групп, методы улучшения сходимости рядов, теория симметрии, общие принципы алгоритмизации решений, способы и средства объектноориентированного программирования, типовая инженерная методика реализации машинных моделей сложных систем.

#### Защищаемые положения:

1) Матричная математическая модель компактного описания кубической кристаллической структуры заданного типа, позволяющая эффективно рассчитывать значения ее постоянной Маделунга и коэффициента плотности упаковки.

2) Численный метод расчета постоянной Маделунга, реализованный на базе предлагаемой модели с использованием метода Харрисона, позволяющего улучшить сходимость решеточных сумм.

3) Макроскопический метод численного расчета коэффициента плотности упаковки кристаллической структуры, реализованный на базе авторского алгоритма.

4) Комплекс программ, разработанный в рамках предлагаемой математической модели и численных методов и предназначенный для автоматизации расчетов исследуемых параметров. Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1) Предлагаемая математическая модель является наиболее компактной, как с точки зрения необходимого объема исходных данных, так и с позиции ее конечной математической структуры по отношению ко всем существующим аналогам.

2) Авторский численный метод, реализованный на базе предлагаемой математической модели, позволяет повысить скорость расчетов на два порядка в сравнении с традиционными методами.

3) Разработанный авторский комплекс программ, позволяет реализовать имитационное моделирование микроскопических параметров макроскопического объема кристалла.

4) Рассчитаны значения постоянных Маделунга для ряда простых, а также отдельно для каждой из подрешеток сложных кубических структур, которые совпали со справочными значениями и уточнили их в третьем знаке.

5) Впервые численными методами рассчитаны значения коэффициентов компактности кристаллических структур кубической сингонии, уточняющие известные теоритические данные.

**Достоверность и обоснованность** полученных результатов подтверждаются высоким соответствием моделируемых энергетических и структурных параметров кристалла с известными справочными значениями и вычисленными значениями с использованием промежуточных формул.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что общая совокупность предлагаемый математических моделей и вычислительных методик позволяет осуществлять компьютерное моделирование энергетических и структурных параметров кристаллов кубической сингонии, адекватных их физическим аналогам. Кроме того, на базе предлагаемых математических моделей и алгоритмов были разработаны и официально зарегистрированы две программы для ЭВМ.

*Использование результатов* диссертации осуществлено в рамках их внедрения в научно-исследовательскую деятельность ряда государственных учреждений и подтверждено следующими документами:

1) Акт о внедрении результатов диссертации в рамках выполнения НИР «Научно-методические проблемы преподавания естественнонаучных дисциплин в высшей школе», проводимой ФГБОУ ВПО «Амурский гуманитарнопедагогический государственный университет»;

2) Акт об использовании научно-практических результатов диссертационной работы в рамках выполнения НИР «Исследование теплофизических свойств веществ», проводимой ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН»;

3) Справка о внедрении результатов диссертации в учебный процесс кафедры информационных и управляющих систем ФГБОУ ВПО «Амурский государственный университет».

Апробация результатов диссертации проведена на международных и всероссийских научных конференциях: 52-я всероссийская научная конфе-

ренция МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (Москва, 2009); XXIII и XXIV международные научные конференции «Математические методы в технике и технологиях» (Саратов, 2010; Пенза, 2011); V общероссийская научно-практическая «Актуальные вопросы современной науки и образования» (Красноярск, 2010); VII международный семинар «Физико-математическое моделирование систем» (Воронеж, 2011); V международная научно-техническая конференция «Аналитические и численные методы моделирования естественно научных и социальных проблем» (Пенза, 2011); I международная интернет-конференция «Современное состояние минералогии» (Казань, 2013).

Публикации по теме диссертации представлены 20 печатными работами, в их числе: 9 статей [1-9], опубликованы в российских журнальных изданиях, рекомендованных ВАК; 2 статьи в журнале, включенном в систему РИНЦ [10, 11]; 7 материалов докладов на научных конференциях [12-18]; 2 свидетельства о государственной регистрации программы ЭВМ [19, 20].

**Личный вклад** автора диссертации заключается в модификации и применении при расчетах метода улучшения сходимости рядов Харрисона; использовании подхода расчета значений постоянной Маделунга, отдельно для каждой из подрешеток, сложных кубических структур; проведении моделирования энергетических и структурных параметров для кристаллов кубической сингонии. Участие соискателя в подготовке наиболее значимых работ, опубликованных в соавторстве, состоит в следующем. В работе [8] им описан алгоритм численного расчета компактности упаковки. В публикации [9] ему принадлежит описание метода численного расчета компактности простых кубических решеток. В программе для ЭВМ [19] автором разработана базовая часть программного кода, включающего алгоритм численного расчета коэффициента компактности кубических решеток.

*Структура и объем работы.* Рукопись диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и четырех приложений. Ее основной объем – 131 страниц машинописного текста, 24 рисунка, 22 таблицы и 117 наименования библиографических ссылок.

#### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность выбора темы диссертационной работы, сформулированы основные цели и конкретные задачи исследования, представлены научные положения, выносимые на защиту, приведены основные теоретические и практические результаты.

В *первой главе* – «Существующий подход к физико-математическому моделированию структуры кристалла» – показана взаимосвязь структуры кристалла и его внутренней энергии. Даны общие сведения о кристаллической решетке. Приведены основные способы описания геометрической структуры кристаллических тел: пространственной решеткой и базисом; элементарной ячейкой; тензором второго порядка и базисом. Кроме того, рассмотрены способы расчета структурных и энергетических параметров кристаллов, представляющих собой знакопеременные структурные фрагменты.

Используемые при вычислении энергетических и структурных параметров, традиционные способы описания кристаллической структуры, предлагают рассматривать каждую частицу как набор ее координат и зарядов, т.е. исходные данные, используемые при вычислениях, складываются из трех составляющих: количество частиц, их координаты и заряды. Для сокращения объема исходных данных, предлагается воспользоваться точечной симметрией группы  $O_h$  (И.М. Ратнер, О.В. Вельц). Применение знаний о симметрии позволяет сократить количество исходных данных приблизительно в 48 раз. Однако предложенный метод является сложным с точки зрения описания различных кристаллических структур, и его использование на практике слишком трудоемко. Кроме того, рассмотрена проблема сходимости рядов Маделунга при прямом суммировании вкладов частиц. Описаны различные методы улучшения сходимости решеточных сумм, отличающиеся способом выбора нейтрального ансамбля частиц и их учета при вычислениях.

Таким образом, проведенный комплексный анализ существующих моделей кристаллической структуры и методов расчета структурных и энергетических характеристик позволил сделать вывод, что они не позволяют эффективно получать результаты заданной точности. Более того, известные методы обладают высокой степенью сложности практической реализации и неоднозначностью получаемых результатов. В связи с чем, для эффективного расчета энергетических и структурных параметров кристалла было необходимо создать вычислительные технологии их моделирования, при этом взять за основу классические методы и учесть все положительные стороны новых решений в этой области. Также, набор полученных методов следовало преобразовать в соответствующий вычислительный алгоритм, реализуемый в виде компьютерной программы, так как объем рассматриваемых частиц, требуемых для вычисления параметров с заданной точностью, превышает несколько миллиардов отдельных единиц, что делает невозможным проведение вычислений без использования ЭВМ.

*Вторая глава* – «Матричная математическая модель компактного описания кристаллической структуры» – посвящена описанию возможности представления трехмерной структуры кристалла в виде набора матриц, учитывающих симметрично повторяющиеся частицы и их заряды.

Под понятием «координационный слой» подразумевается вспомогательная геометрическая структура, имеющая форму куба, с правильно расположенными и периодически повторяющимися узлами. Размер ребра куба напрямую зависит от номера координационного слоя и пропорционален расстоянию между ближайшими соседними частицами рассматриваемой кристаллической решетки. Количество узлов также зависит от номера, а следовательно, и размера координационного слоя.

Для первого координационного слоя узлы располагаются на вершинах, центрах граней и центрах ребер. Каждый следующий координационный слой увеличивается в размерах во все стороны, на половину длины ребра первого координационного слоя, а узлы транслируются на его поверхности (рис. 1).



Рис. 1. Изображение первого и второго координационных слоев.

Очевидно, что координационный слой, описывающий трехмерную структуру, обладает избыточностью информации, так как имеет узлы, симметрично повторяющие самих себя.

Как известно, куб состоит из 6 эквивалентных граней, расположенных на одинаковом удалении от центра и симметрично повторяющих самих себя. Следовательно, для уменьшения общего числа входящих в него пространственных узлов можно рассматривать не весь куб целиком, а только одну из его граней (рис.2, а).



*Рис. 2.* Схема сокращения общего числа рассматриваемых пространственных узлов.

В свою очередь, анализ повторяемости расположения пространственных узлов, образующих каждую из граней куба и размещенных на равных расстояниях от его центра, позволяет перейти к двухмерному представлению первого координационного слоя в форме квадрата (рис. 2, б). Кроме того, поскольку квадрат является геометрической фигурой, обладающей четырьмя осями симметрии, то представление рассматриваемого слоя может последовательно преобразовано к его видам, показанным на рис. 2, в, г.

Следовательно, для адекватного отображения общего количества пространственных узлов первого координационного слоя достаточно рассматривать только три типа его базовых элементов, расположенных в центрах 6 граней, на серединах 12 ребер и в 8 вершинах анализируемого куба (рис. 3).

Достаточно очевидно, что в рамках предлагаемого подхода первый координационный слой может быть эффективно описан с помощью матрицы:

$$K_1 = \begin{vmatrix} 6 & 0 \\ 12 & 8 \end{vmatrix}.$$



(1)

Рис. 3. Компактная модель первого и второго координационных слоев.

Количественная матрица второго координационного слоя (рис. 3)  $K_2$ , с учетом того, что на осях симметрии и внешних границах квадрата оказываются пары частиц, располагающихся между его базовыми элементами, может быть представлена как:

$$K_{2} = \begin{vmatrix} 6 & 0 & 0 \\ 24 & 24 & 0 \\ 12 & 24 & 8 \end{vmatrix}.$$
(2)

Количественная матрица третьего координационного слоя  $K_3$ , учитывая появление в нем симметричных пар частиц, расположенных вне основных осей симметрии и внешних границ квадрата, имеет вид:

$$K_{3} = \begin{vmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 \\ 24 & 24 & 0 & 0 \\ 24 & 48 & 24 & 0 \\ 12 & 24 & 24 & 8 \end{vmatrix}.$$
(3)

В свою очередь матрица общего вида, эффективно характеризующая внутреннюю структуру произвольного координационного слоя, представляет собой следующую форму:

	6	0	0	•••	0	0
V	24	24	0	•••	0	0
	24	48	24	•••	0	0
$\mathbf{V}^{l} =$				•••	•••	
	24	48	48	•••	24	0
	12	24	24	•••	24	8

где *l* – порядковый номер разбираемого координационного слоя.

Полученная универсальная количественная матрица общего вида (4) позволяет описать трехмерные координационные слои (рис. 3) в виде двух-

мерных матриц, тем самым упрощая представление трехмерной структуры (рис. 7).



Рис. 7. Схематичное изображение сокращение объема частиц.

По сути, учет симметрично расположенных узлов, их дальнейшее суммирование и размещение в определенной строке и столбце матрицы, является ни чем иным как сворачиванием трехмерного пространства в двухмерное. При этом значение строки и столбца элемента матрицы, однозначно указывает на геометрическое расположение симметрично повторяющихся узлов в трехмерной структуре координационного слоя. Таким образом, предлагаемая методика количественного описания однородных пространственных узлов, входящих в состав произвольного координационного слоя, обусловливает сокращение их объективно необходимого набора в 48 раз по отношению к начальному количеству узлов.

Учет текущей нумерации конкретного пространственного узла, рассматриваемого в качестве элемента соответствующей матрицы вида (4), дает возможность рассчитать текущее расстояние между ним и началом отсчета с помощью очевидной формулы:

$$R_{i,j,l} = \sqrt{(i-1)^2 + (j-1)^2 + l^2},$$
(5)

где i и j – соответственно номера строки и столбца текущего элемента матрицы;  $R_{i,j,l}$  – расстояние между исходным и рассматриваемым узлом, являющееся безразмерной величиной. Названое обстоятельство позволяет отказаться от предварительного формирования и ручного ввода исходного массива пространственных координат отдельных элементов кристаллической решетки, так как его создание достаточно просто автоматизируется на базе матричного описания внутренней структуры произвольного координационного слоя.

Таким образом, универсальная количественная матрица позволяет описывать пространственные координаты узлов координационного слоя с учетом симметрии куба. Очевидно, что этого недостаточно для однозначного представления кристаллической структуры, так как в узлах могут отсутствовать частицы или находится неполное их количество.

Структурные матрицы местоположения частиц – матрицы, однозначно описывающие геометрическую структуру кристалла, содержат информацию о расположении частиц в узлах универсальной количественной матрицы. Значение элемента структурной матрицы в пределах от 0, означает, что в уз-

ле нет ни одной частицы, до 1 – находятся все частицы, заданные универсальной количественной матрицей. В свою очередь, дробное значение показывает, что количество частиц, находящихся на одинаковом расстоянии от исходной частицы, расположенной в центре координационного слоя, с учетом симметрии куба, неполное.

Рассмотрим образование структурных матриц местоположения частиц для кристалла типа CsCl. На рис. 8 представлен первый координационный слой (одна элементарная ячейка) кристаллической решетки типа *CsCl*; за исходный ион взят катион цезия, так как он находится в центре координационного слоя. В вершинах находятся анионы хлора, в центре граней и в центре ребер, какие либо ионы отсутствуют.



Рис. 8. Первый и второй координационные слои решетки типа CsCl.

Таким образом, с учетом симметрии куба получим структурную матрицу первого координационного слоя:

$$M_{pat1} = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}.$$
 (6)

Нижний индекс «pat» (от слова «pattern» – шаблон) означает, что матрица является шаблоном и при помощи ее трансляции можно описать любой нечетный координационный слой структуры флюорита.

С учетом симметрии куба получим структурную матрицу второго координационного слоя:

$$M_{pat2} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$
 (7)

Так как матрица обладает избыточностью информации, для однозначного представления второго координационного слоя достаточно матрицы размерностью 2×2 и дальнейшей ее трансляции:

$$M_{pat2} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}.$$
 (8)

Таким образом, кристаллическая структура типа CsCl однозначно описывается двумя матрицами  $M_{pat1}$ ,  $M_{pat2}$ , размерностью 2×2. Объясняется это тем, что все нечетные слои можно описать матрицей  $M_{pat1}$  при помощи ее трансляции, а все четные – матрицей  $M_{pat2}$ . Для примера: четвертый координационный слой структуры хлорида цезия описывается матрицей  $M_4$ , полученной из матрицы  $M_{pat2}$ :

$$M_4 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$
(9)

Как видно из (9), матрица  $M_4$  получена из матрицы  $M_{pat2}$  при помощи ее трансляции на шаблонную единичную матрицу размерностью  $4 \times 4$ .

При определении энергетических параметров кристаллических структур их адекватное описание основывается не только на рассмотрении пространственных координат узлов и количества частиц, расположенных в них, но и на учете дополнительных данных о значениях зарядов этих частиц.

Матрицей электрических зарядов узлов ячейки будем называть матрицу, элементами которой являются значения зарядов частиц кристаллической структуры, при этом местоположение элемента в матрице характеризует расположение частицы в координационном слое. Значения элементов могут быть как отрицательными, так и положительными целыми числами. Если значение равно нулю – значит, узел не содержит частиц. Рассмотрим образование матрицы электрических зарядов для кристаллической структуры *CsCl*.

Из первого координационного слоя (рис. 8) видно, что за исходный ион взят катион цезия, так как он находится в центре. В вершинах расположены отрицательно заряженные ионы хлора. Поэтому матрица-шаблон электрических зарядов узлов ячейки для первого координационного слоя имеет вид:

$$C_{pat1} = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}.$$
 (10)

Учитывая структуру второго координационного слоя хлорида цезия (рис. 8) можно увидеть, как расположены положительно заряженные частицы цезия относительно исходного иона и, следовательно, получить матрицу шаблон для второго координационного слоя:

$$C_{pat 2} = \begin{vmatrix} +1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}.$$
 (11)

Для описания расположения зарядов частиц кристалла хлорида цезия достаточно использовать две матрицы, при этом нужный размер матриц заданного координационного слоя получается при помощи их трансляции.

Очевидно что, матрицы-шаблоны местоположения частиц и электрических зарядов имеют общий вид:

$$M_{pat} = \begin{pmatrix} m_{pat11} & m_{pat12} & \dots & m_{pat1l} \\ m_{pat21} & m_{pat22} & \dots & m_{pat2l} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_{pat11} & m_{pat12} & \dots & m_{pat1l} \end{pmatrix}; C_{pat} = \begin{pmatrix} c_{pat11} & c_{pat12} & \dots & c_{pat1l} \\ c_{pat21} & c_{pat22} & \dots & c_{pat2l} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{pat11} & c_{pat12} & \dots & c_{pat1l} \end{pmatrix}, (12)$$

где *l* – размер матриц шаблонов. Используя матрицы (12) и универсальную количественную матрицу (4), возможно описать любую кубическую кристаллическую структуру, начиная с первого до n-го координационного слоя:

$$K_{n} = \begin{vmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & k_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{n1} & k_{n2} & \dots & k_{nn} \end{vmatrix}; M_{n} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & \dots & m_{1n} \\ m_{21} & m_{22} & \dots & m_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_{n1} & m_{n2} & \dots & m_{nn} \end{vmatrix}; C_{n} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{vmatrix};$$
$$D_{n} = \begin{pmatrix} k_{11}m_{11} & k_{12}m_{12} & \dots & k_{1n}m_{1n} \\ k_{21}m_{21} & k_{22}m_{22} & \dots & k_{2n}m_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{n1}m_{n1} & k_{n2}m_{n2} & \dots & k_{nn}m_{nn} \end{pmatrix};$$
$$(13)$$
$$S_{n} = \begin{pmatrix} k_{11}m_{11}c_{11} & k_{12}m_{12}c_{12} & \dots & k_{1n}m_{1n} \\ k_{21}m_{21}c_{21} & k_{22}m_{22}c_{21} & \dots & k_{2n}m_{2n}c_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{n1}m_{n1}c_{n1} & k_{n2}m_{n2}c_{n2} & \dots & k_{nn}m_{nn}c_{nn} \end{pmatrix},$$

где n – номер моделируемого координационного слоя;  $K_n$  – универсальная количественная матрица, независимо от структуры рассматриваемого кристалла, имеет вид (4), что позволяет учитывать симметрию куба;  $M_n$  – общий вид матрицы местоположения частиц в координационном слое n формируется из матриц шаблонов  $M_{pat}$  при помощи их трансляции на единичную матрицу размером n на n;  $C_n$  – общий вид матрицы электрических зарядов в координационном слое n формируется из матриц шаблонов  $C_{pat}$  при помощи их трансляции на единичную матрицу размером n на n;  $C_n$  – общий вид матрицы Электрических зарядов в координационном слое n формируется из матриц шаблонов  $C_{pat}$  при помощи их трансляции на единичную матрицу размером n на n;  $D_n$  – матрица компактного описания кристаллической структуры;  $S_n$  – матрица компактного описания кристаллической структуры и распределения зарядов частиц.

Таким образом, структуру любого кристалла кубической сингонии, возможно, представить матричной математической моделью компактного описания (13). Модель содержит информацию о геометрическом расположении частиц и их зарядах, а учет симметрично повторяющихся узлов позволяет сделать описание максимально компактным. Для примера, матрица компактного описания первого координационного слоя кубической решетки типа NaCl, с учетом распределения зарядов частиц, имеет вид:

$$S_1 = \begin{vmatrix} +6 & 0 \\ -12 & +8 \end{vmatrix}.$$
 (14)

Таким образом, геометрическое расположение и заряды 27 частиц (с учетом исходного иона) первого координационного слоя, представляющего собой элементарную ячейку хлорида натрия, описываются всего одной матрицей размерностью 2 на 2. Для сравнения эта же элементарная ячейка, традиционным способом представляется матрицей размерностью 4 на 27.

*Третья глава* – «Алгоритмы численного расчета структурных параметров» – посвящена разработке численных методов расчета постоянной Маделунга и коэффициента компактности, базирующихся на предложенной математической модели компактного описания кристаллической структуры.

Постоянная Маделунга является ключевой характеристикой, определяющей энергию решетки кристаллической структуры и, следовательно, ее стабильность. По сути, она представляет собой знакопеременный ряд – ряд Маделунга:

$$\frac{A_M}{R} = \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}},\tag{15}$$

где  $r_{ij}$  – расстояние от начального иона *i* до иона с номером *j*; *R* – расстояние между соседними ионами; *q* – заряд иона *j*. Знакопеременный ряд (15) является медленно сходящимся, поэтому для вычисления  $A_M$  заданной точности, необходимо учитывать огромное количество частиц (от нескольких миллионов до миллиардов). Кроме того, для большинства решеток обладающих нескомпенсированным зарядом ячейки, ряд является расходящимся. Для решения данной проблемы применяются методы улучшения сходимости рядов.

Совсем недавно У. Харрисоном был предложен оригинальный способ расчета постоянной Маделунга, не страдающий от условной сходимости методов Эвальда и Эвьена и, следовательно, гарантирующий получение правильного результата. Ключевая идея Харрисона состоит в следующем. Вводится дополнительное граничное условие – сфера радиуса R, вписанная в расширяющийся куб и исключающая электростатическое взаимодействие Fионов, 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.

Таким образом, на базе описанной матричной математической модели кристаллической структуры с использованием общей идеи метода Харрисона предлагается универсальный алгоритм для расчета постоянной Маделунга кристаллических структур кубической сингонии. Суть алгоритма состоит в следующем.

Во-первых, задаются структурные матрицы-шаблоны местоположения частиц и матрицы-шаблоны электрических зарядов узлов ячейки, однозначно характеризующие рассматриваемую кристаллическую структуру и ее ионную модель.

Во-вторых, вводится значение *L* номера внешнего координационного слоя, т.е. крайнего учтенного при расчетах координационного слоя.

В-третьих, на основании введенного значения *L* и заданных матрицшаблонов в автоматическом режиме формируются матрицы, описывающие все координационные слои от 1 до *L*, при помощи операции трансляции.

В-четвертых, посредством поэлементного умножения матриц *K*, *M*, *C* рассматриваемого слоя получаются матрицы компактного описания кристаллической структуры *S*.

В-пятых, перевод условной линейной величины межъядерного расстояния конкретной кристаллической структуры к значению длины ребра a элементарного куба, определяется граничное условие метода Харрисона – радиус R ограничительной тонкой оболочки, с помощью формулы:

 $R = L \cdot k$ , (16) где k – коэффициент упомянутого перевода линейных величин, к примеру, равный для кристалла типа NaCl единице, а для кристаллической структуры типа CsCl – 3<sup>-0,5</sup>.

В-шестых, выполняется вычисление решеточных сумм для каждого из заданных координационных слоев, начиная с первого. При этом применяется граничное условие метода Харрисона, проверяющее соотношение

$$k\sqrt{(i-1)^2 + (j-1)^2 + l^2} \le R,$$
(17)

где *i*, *j* – номер строки и столбца элемента матрицы компактного описания кристаллической структуры; *l* – номер рассматриваемого координационного слоя. При выполнении условия (17) необходимые элементы матриц участвуют в расчете значения постоянной Маделунга, проводимого по формуле:

$$A = \sum_{l=1}^{L} \sum_{j=1}^{l} \sum_{i=1}^{l} \frac{s_{i,j}}{k\sqrt{(i-1)^2 + (j-1)^2 + l^2}}.$$
(18)

В-седьмых, посредством суммирования величин зарядов, находящихся внутри сферы радиуса *R*, включая заряд центрального иона, вычисляется величина компенсирующего заряда *Q*.

В-восьмых, на базе сохраненных данных рассчитывается конечное значение постоянной Маделунга по формуле:

$$A_{M} = A - \frac{Q}{R}.$$
(19)

Отметим, что предлагаемый алгоритм опирается на определение расстояний путем учета нумерации элементов матриц, отражающих заряды соответствующих частиц. Следовательно, его реализация подразумевает объективное сокращение массива непосредственно обрабатываемых данных, что приводит к существенному увеличению скорости вычислений.

Коэффициент компактности представляет собой отношение объема  $V_{particle}$  занятого частицами, ко всему объему V структуры:

$$\gamma = \frac{V_{particle}}{V}.$$
(20)

Таким образом,  $\gamma$  – это безразмерная величина, максимальное значение которой  $\gamma$ =0,74 принимает для плотнейших упаковок, в которых около <sup>1</sup>/4 всего объема кристалла приходится на пустоты.

На базе способа компактного описания кристаллической структуры предлагается алгоритм численного расчета коэффициента компактности. Основная идея его заключается в численном подсчете частиц, находящихся в заданном объеме. При этом количество частиц определяется посредством поэлементного умножения универсальной количественной матрицы K и структурной матрицы M (13) для каждого координационного слоя, с последующим их суммированием:

$$D_{n} = \begin{pmatrix} k_{11}m_{11} & k_{12}m_{12} & \dots & k_{1n}m_{1n} \\ k_{21}m_{21} & k_{22}m_{22} & \dots & k_{2n}m_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{n1}m_{n1} & k_{n2}m_{n2} & \dots & k_{nn}m_{nn} \end{pmatrix};$$

$$N_{particle} = \sum_{l=1}^{L} \sum_{i=1}^{l} \sum_{j=1}^{l} d_{i,j},$$
(21)

где  $N_{particle}$  – количество частиц в заданном объеме; L – количество рассматриваемых координационных слоев.

Для вычисления значения коэффициента компактности применяется формула:

$$\gamma = \frac{N_{particle}}{K_{num} 2L^3 k},\tag{22}$$

где *k* – коэффициент расстояний между ближайшими частицами; *K*<sub>*num*</sub> – число частиц в формуле кристалла.

Таким образом, на базе модели компактного описания кристаллической структуры предлагаются эффективные алгоритмы расчета параметров как простых, так и сложных решеток кубической сингонии. Кроме того, используемая матричная математическая модель компактного описания структуры кристаллов дает возможность обеспечить высокую точность расчетов посредством учета огромного числа взаимодействующих частиц.

**Четвертая** глава – «Компьютерное моделирование кристаллических структур» – посвящена описанию общей методики моделирования энергетических и структурных параметров кристаллов кубической сингонии.

На базе предложенной модели компактного описания кристаллических структур, а также алгоритмов расчета постоянной Маделунга и коэффициента компактности создан пакет прикладных программ (рис. 9), позволяющий решить следующие задачи:

1) расчета значений постоянной Маделунга для кристаллических структур кубической сингонии;

2) расчета коэффициента компактности для кристаллических структур кубической сингонии;

3) автоматизации построения матричной математической модели кристаллических структур кубической сингонии на базе координатной модели;

4) визуализации кристаллических структур кубической сингонии.

На основе полученных результатов расчета постоянной Маделунга и коэффициентов компактности простых и сложных кристаллических решеток кубической сингонии, при помощи ППП «Расчет структурных параметров кристалла», можно сделать следующие выводы.



Рис. 9. Главное окно ППП «Расчет структурных параметров кристалла».

Во-первых, матричная математическая модель компактного описания кристаллической структуры, является адекватной, т.е. соответствует исходной реальной системе – кристаллу кубической сингонии.

Во-вторых, результаты расчетов константы Маделунга совпали с ее справочными значениями. При этом применение предложенного алгоритма позволяет вычислять значение константы для сложных решеток, в которых анионы и катионы занимают неравноценные позиции, т.е. их структура отличается в зависимости от выбранной исходной частицы.

В-третьих, проведенные численные расчеты коэффициента компактности простых и сложных решеток кубической сингонии полностью совпали с известными справочными данными и результатами прикладных вычислений.

# ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

#### В области математического моделирования:

Разработана оригинальная матричная математическая модель компактного описания кристаллической структуры кубической сингонии, позволяющая эффективно рассчитывать значение ее постоянной Маделунга и коэффициента плотности упаковки.

### В области численных методов:

На базе предлагаемой математической модели описания кристаллической структуры разработаны ресурсосберегающий метод численного расчета постоянной Маделунга способом Харрисона и авторский метод численного расчета коэффициента плотности упаковки кристаллической структуры.

### В области комплексов программ:

В рамках предлагаемой математической модели и численных методов, разработан комплекс программ «Расчет структурных параметров кристалла» предназначенный для автоматизации расчетов энергетических и структурных параметров кристалла кубической сингонии.

# СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

# Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК

- 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. Еремин И.Е., Сычев М.С. Современная компьютерная реализация прямого расчета постоянной Маделунга кристаллов типа АВ // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2011. – № 4(62), Вып. 4. – С. 83-87.
- 4. Еремин И.Е., Сычев М.С. Моделирование постоянной Маделунга кристаллов кубической сингонии. І // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2012. – № 1(24). – С. 43-50.
- 5. Еремин И.Е., Сычев М.С. Моделирование постоянной Маделунга кристаллов кубической сингонии. II // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2012. – № 2(25). – С. 37-44.
- 6. Сычев М.С. Численный расчет компактности сложных кубических решеток // Информатика и системы управления.–2012.–№ 4(34). С. 27-33.
- 7. Еремин И.Е., Сычев М.С. Компьютерная реализация прямого расчета постоянной Маделунга сложных решеток кубической сингонии // В мире научных открытий. 2012. № 8(32), Математика. Механика. Информатика. С. 140-151.
- 8. Сычев М.С., Горевой А.А. Численный расчет компактности простых кубических решеток // В мире научных открытий. – 2013. – № 2(38), Математика. Механика. Информатика. – С. 86-101.
- 9. Еремин И.Е., Остапенко А.А., Сычев М.С. Моделирование коэффициента компактности кристаллической решетки флюорита // В мире научных открытий. – 2014. – № 8(56), Естественные и технич. науки. – С. 69-79. *Прочие публикации*
- Еремин И.Е., Сычев М.С. Эффективный алгоритм расчета постоянной Маделунга и его компьютерная реализация // В мире научных открытий. - 2010. – № 2(8), Ч. 3. – С. 38-39.

- 11. Сычев М.С. Проблема сходимости рядов Маделунга для кристаллических решеток с не скомпенсированным зарядом // В мире научных открытий. – 2010. – № 6(12), Ч. 1. – С. 102-105.
- Еремин И.Е., Сычев М.С., Щербань Д.С. Оптимизированный алгоритм прямого расчета постоянной Маделунга // Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук: тр. 52-й всерос. науч. конф. МФТИ – М.: МФТИ, 2009. – Ч. VIII. – С. 47-49.
- 13. Еремин И.Е., Сычев М.С., Щербань Д.С. Эффективная компьютерная реализация метода прямого расчета постоянной Маделунга // Математические методы в технике и технологиях: сб. тр. XXIII междунар. науч. конф. Саратов: СГТУ, 2010. Т. 7. С. 132-133.
- 14. Еремин И.Е., Сычев М.С. Применение метода векторно-матричного представления структуры кристаллической решетки в расчетах постоянной Маделунга // Актуальные вопросы современной науки и образования: сб. мат. V всерос. науч.-прак. конф. с межд. уч. – Красноярск: КрНИЦ, 2010. – В. 2. – С. 185-187.
- 15. Еремин И.Е., Сычев М.С. Метод векторно-матричного представления структуры кристаллической решетки и его применение // Аналитические и численные методы моделирования естественнонаучных и социальных проблем: сб. ст. V междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: АННОО «Приволжский Дом знаний», 2010. – С. 156-158.
- Еремин И.Е., Сычев М.С. Метод компактного описания энергетических параметров кристаллической решетки // Физико-математическое моделирование систем: мат. VII междунар. сем. – Воронеж: ВГТУ, 2010. – Ч. 1. – С. 103-110.
- 17. Еремин И.Е., Сычев М.С. Современная компьютерная реализация прямого расчета постоянной Маделунга кристаллов типа АВ // Математические методы в технике и технологиях: сб. тр. XXIV междунар. науч. конф. – Пенза: ПГТА, 2011. – Т. 10. – С. 139-140.
- Горевой А.А., Сычев М.С., Еремин И.Е. Алгоритм расчета коэффициентов компактности кристаллических решеток // Современное состояние минералогии: сб. тр. I междунар. Интернет-конф. – Казань: «Казанский университет», 2013. – С. 3-5.

#### Объекты интеллектуальной собственности

- 19. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012660711 (РФ). Программа численного расчета коэффициента компактности кристаллических решеток кубической сингонии / Амурский государственный университет; Еремин И.Е., Сычев М.С., Горевой А.А. Зарегистрировано 08.10.2012.
- 20. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012660712 (РФ). Программа прямого расчета постоянной Маделунга кристаллических решеток кубической сингонии / Амурский государственный университет; Еремин И.Е., Сычев М.С. – Зарегистрировано 08.10.2012.

Подписано в печать 27.02.15. Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 1,05. Тираж 100. Заказ от 06.03.15.

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии ИП Сажинова А.А. 675022, Благовещенск, ул. Калинина, д. 127, кв. 45.