

На правах рукописи

ТРОИЦКИЙ ВИКТОР СЕРГЕЕВИЧ

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОР В
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ**

Специальность 05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы
и комплексы программ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул – 2007

Работа выполнена на кафедре общей физики ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова»

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук, профессор
Бразовский Владимир Евгеньевич.

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор
Сагалаков Анатолий Михайлович.
Доктор физико-математических наук, профессор
Баранов Михаил Александрович.

Ведущая организация: Электротехнический институт (ЭЛТИ) Томского
политехнического университета

Защита диссертации состоится 30 мая 2007 года в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.005.04 в ГОУ ВПО «Алтайский государственный университет» по адресу: 656049, г.Барнаул, пр.Ленина, 61.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Алтайского государственного университета по адресу: 656049, г.Барнаул, пр.Ленина, 61.

Автореферат разослан «30» апреля 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук
профессор



С.А.Безносюк

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. На сегодняшний день трековый метод получил широкое распространение в производстве сепарационных материалов для фильтров тонкой очистки, микро и наноструктур, твердотельных детекторов, различного научного оборудования. При их изготовлении используется эффект образования после химического травления сквозных пустотелых каналов в облученном тяжелыми ионами материале. Класс веществ, в которых удалось получить протравленные треки, весьма широк. Это стекла, многие минералы, полимеры и некоторые полупроводники. Но наиболее “интересны” и технологичны в изготовлении кристаллические мембраны с ионной связью (щелочно-галоидные кристаллы и слюды).

Для получения после травления каналов заданного размера и профиля необходимо научиться, подбирать как материал мембраны, так и параметры налетающей частицы. Для осуществления прямых калибровок необходимы ускорители широкого класса возможностей. К тому же сам процесс калибровки и трудоемок, и дорог. Поэтому было бы желательно этой процедурой пользоваться в исключительных случаях, а прогнозировать параметры треков на основе знания совокупности процессов их формирования и развития. Задача эта, к сожалению, весьма трудновыполнимая. Формирование и развитие трека происходят быстро и трудно поддаются экспериментальному наблюдению. Время формирования первичного трека определяется временем замедления заряженной частицы в среде и обычно составляет несколько пс. Однако типично процессы формирования заканчиваются за более короткие времена (порядка десятков фс). По этому наиболее перспективным способом изучения структуры трека остается теоретическое исследование с привлечением методов компьютерного моделирования.

Хотя трековый эффект давно известен, и технология получения треков весьма проста, на сегодня не существует единой теории его описания. Предполагается, что “трековый эффект” связан с тем, что тяжелая заряженная частица, попадая в мишень, вызывает интенсивную ионизацию материала этой мишени. Этот “первичный” процесс ионизации запускает серию новых химических превращений с образованием специфических соединений, составляющих структуру трека. Для высокоэнергетических частиц, а лишь такие частицы способны генерировать треки, только малая часть энергии идет на прямое смещение атомов. В связи с этим, направление движения налетающей частицы практически не изменяется и ее траектория внутри мишени представляет собой прямую линию. Однако неизвестно какие именно превращения происходят в материале после прохождения в нем высокоэнергетической частицы и сама природа вносимых повреждений. Разработан ряд теорий для понимания этих процессов и моделей, описывающих процесс образования латентного трека в твердых телах под воздействием высокоэнергетических частиц облучения. Основными из них являются модель термического пика, кулоновского взрыва, формирования ударных волн, модифицированного потенциала решетки и плазменного ядра

трековой области. Все эти модели являются или качественными, или полуколичественными. На их основе, можно только сформулировать некоторые критерии образования латентного трека. Но предоставить информацию о структуре видимого трека (поры) они не могут. Так как основной вклад в образование дефекта вносится на второй физико-химической стадии, стадии травления облученного материала.

Обычно поврежденные области мишени являются химически более активными, чем неповрежденные. Если подвергнуть материал, содержащий скрытый трек воздействию некоторых химически агрессивных веществ, то химическое взаимодействие будет более интенсивным в области латентного трека. Хотя неповрежденная поверхность мишени также будет подвергаться травлению, но его скорость будет существенно ниже, чем скорость травления по треку. Таким образом, формируется “траектория” налетающей частицы видимая уже и в оптический микроскоп, получившая название “видимый трек” или “трековый эффект”. В связи со сложностью протекающих физико-химических процессов, на сегодня не существует единой теории объясняющей преобразование латентного трека в видимый трек. Но для многих практических применений разработаны довольно простые математические модели данного процесса.

Например, для расчета геометрии видимого трека альфа-частицы в структуре полимера CR-39 разработана следующая модель (авторы Fewes и Henshaw). Геометрия трека в ней определяется пятью параметрами, именуемыми глубиной (высота трека) Z , главная ось эллипса D (M_j в авторской терминологии), малая ось эллипса d (M_i в авторской терминологии), полная длина трека X и его диаметр m . Характеристики трека и соответствующие параметры для общего случая представлены на рисунках.

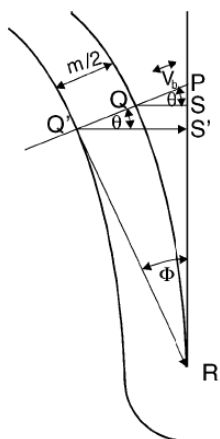


Рисунок 1

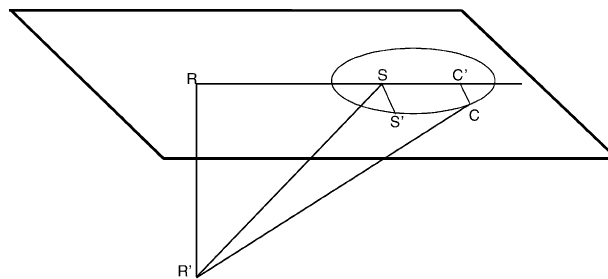


Рисунок 2

Для сечения показанного на левом рисунке налетающая частица имеет пробег $PR=r$. Авторами было получено отношение между углом Φ и расстоянием $a'=Q'R$. Набор уравнений имеет вид:

$$a'^2 = \left(QP + \frac{m}{2}\right) \left[1 - \left(\frac{V_b}{V_t}\right)^2\right] + \left(r - \frac{m}{2} \frac{PS}{QP} - PS\right)^2$$

где

$$QP = \int_0^r \frac{V_b}{V_t(r)} dr, \quad PS = \frac{V_b}{V_t(r)} QP$$

$$\phi' = \sin^{-1} \left[\frac{QP + (m/2)}{a'} \sqrt{1 - \left(\frac{V_b}{V_t} \right)^2} \right]$$

Форма трека представленного на рисунке 2 рассчитывается в виде:

$$R'C = \sqrt{a'^2 - (L \sin \delta - \Delta)^2}$$

$$\varepsilon = \cos^{-1} \left[\frac{(R'C)^2 + (R'S)^2 - (SC)^2}{2(R'S)(R'C)} \right]$$

$$a'_s = \sqrt{\left(L - \frac{\Delta}{\sin \delta} \right)^2 + \frac{M_p^2}{4}}$$

где

$$\Delta = V_b \tau, \quad a'_s = RS', \quad \varepsilon = SR'C, \quad RS = L - \Delta/\sin \delta$$

и δ представляет собой угол между траекторией налетающей частицы и поверхностью материала. Смысл остальных обозначений ясен из рисунка 2.

Похожие модели представлены в исследованиях Somogyi, Szalay, Fromm, Nikezic, Yu и других авторов. Все они основаны на экспериментально определенных скоростях травления по треку (V_t) и мишени (V_b). И позволяют с достаточной точностью рассчитывать геометрию трека, форма поперечного сечения, в котором - круг, например в полимерных материалах. Но для кристаллов, форма пор в которых может быть различной, данные модели не применимы. Эта проблема частично решена исследователями Raymond Jonckheere и Peter Van den haute. Ими предложено использовать подход, заимствованный из теории роста кристаллов. При котором каждому кристаллу ставится в соответствие некоторое геометрическое разбиение пространства на элементарные элементы (сборочные узлы кристалла), например кубики (рисунок 3). Тогда растворению кристалла будет соответствовать уже геометрическая задача удаления из этой структуры отдельных элементов (Рисунок 4).

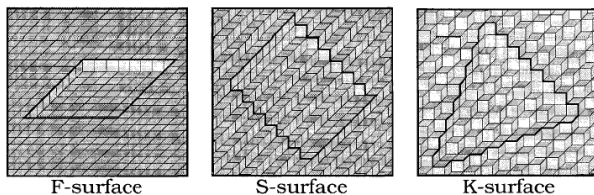


Рисунок 3

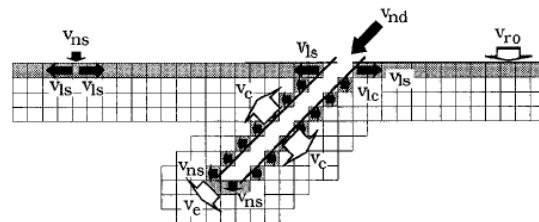


Рисунок 4

Данный метод дает хорошие результаты для материалов с простой структурой, но для сложных диэлектрических кристаллов его использование сильно ограничено.

Целью настоящей работы является разработка метода компьютерного моделирования порообразования в диэлектрическом кристалле со сложной структурой и его реализация на примере минералов группы слюды.

Для достижения поставленной цели, в настоящей работе решены следующие задачи:

1. На примере слюды мусковит разработать компьютерную модель диэлектрического кристалла, пригодную для расчета сложных трехмерных дефектов.
2. Рассчитать модели кристаллов других представителей группы слюд, как дефекты замещения в слюде мусковит.
3. Разработать метод компьютерного моделирования латентного, а затем и видимого трека в диэлектрическом кристалле со сложной структурой.
4. Используя построенные модели, рассчитать параметры видимых треков в минералах группы слюд.

Научная новизна выполненных исследований и разработок заключается в следующем:

1. Впервые в модели кристалла межатомное взаимодействие представлено в виде структурных (химических) связей различных типов. Ранее такой подход применялся исключительно для моделирования молекулярных систем.
2. Для близких по структуре материалов, продемонстрирована возможность расчета кристаллических решеток одного по известной кристаллической решетке другого. При этом рассчитываемый кристалл рассматривается как дефект замещения в известном кристалле.
3. Разработан новый метод компьютерного моделирования процесса трекообразования от момента столкновения налетающей частицы с мишенью, до образования поры, как результата воздействия травящего реагента на латентный трек.
4. Используя разработанные модели, получены параметры пор в ряде минералов группы слюд. Рассчитаны поперечные сечения, формы каналов пор, построены их графические изображения.

Научная и практическая ценность. Полученные результаты могут быть использованы для предсказания параметров будущей мембраны. Возможен компьютерный подбор материала мембраны и определение параметров технологического процесса для получения каналов заданного размера и профиля.

Защищаемые положения:

1. Компьютерная модель кристалла, основанная на способе описания кристаллической структуры посредством объектов с набором атрибутивной информации, предназначенная для моделирования трехмерных дефектов в сложных диэлектрических кристаллах.
2. Метод расчета кристаллических решеток минералов группы слюд по известной решетке слюды мусковит.
3. Метод компьютерного моделирования процесса радиационной обработки и кислотного травления в диэлектрических кристаллах.
4. Компьютерные модели видимых треков в минералах группы слюд.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях: 56-й научно-технической

конференции студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава Алтайского государственного технического университета (Барнаул, 1998); XXXVI международной научной студенческой конференции “Студент и научно - технический прогресс” (Новосибирск, 1998); Международной школе семинаре “Эволюция дефектных структур в конденсированных средах” (Барнаул, 1998, 2001); Семинарах “Моделирование неравновесных систем – 98, 2000” (Красноярск, 1998, 2000); Второй и пятой краевой конференции по математике (Барнаул, 1999, 2002); Third Russian-Korean International Symposium on Science and Technology. KORYS’99 (Novosibirsk, 1999); Международных научно-технических конференциях “Измерение, контроль, информатизация” (Барнаул, 2000, 2002); Региональной научно-методической конференции “Математическое образование на Алтае” (Барнаул, 2001).

Публикации. По теме диссертации имеется 20 публикаций, из них 6 статей. Разработанный программный комплекс зарегистрирован в отраслевом фонде алгоритмов и программ и получил государственную регистрацию в “Национальном информационном фонде неопубликованных документов”.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка из 71 наименования. Содержит 135 страниц машинописного текста, 38 рисунков и 13 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, поставлена цель и сформулированы задачи исследования. Приведены основные положения, выносимые на защиту и краткое содержание работы по главам.

В первой главе “Дефекты кристаллической решетки и их модели” выполнена систематизация имеющихся на сегодня знаний в области дефектов кристаллической решетки. Приведен литературный обзор точечных, линейных, двух и трехмерных дефектов. Рассмотрены известные методы их моделирования. Отдельно выделен обзор и методы моделирования трехмерных дефектов в виде пор или трещин.

Во второй главе “Компьютерная модель сложного диэлектрического кристалла (на примере слюды мусковит)” рассмотрена структура минералов группы слюд и построена компьютерная модель данного кристалла, так как без этого проведение вычислительных экспериментов по трещинообразованию невозможно.

Слюда это целая группа минералов. Наиболее распространенный и известный представитель – слюда мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2$. Ее кристаллическая структура громоздка и сложна, при одном и том же химическом составе существует целый ряд структурных форм, образуются многочисленные полиморфы.

Основу структуры слюды составляет гексагональная сетка из связанных между собой кремнекислородных тетраэдров. Структура слюды представляет собой определенную последовательность наложения таких слоев проложенных слоями катионов. Симметрия слюды позволяет иметь несколько модификаций

такой упаковки. Известны и разупорядоченные полиморфные модификации слюды, среди которых встречаются модификации, характеризующиеся различной степенью упорядоченности упаковки слоев, начиная от полностью упорядоченных и кончая полностью разупорядоченными. На рисунках 5 и 6 представлено схематическое изображение элементарной ячейки слюды мусковит с параметрами $Z = 4, a = 5.18 \text{ \AA}, b = 9.02 \text{ \AA}, c = 20.04 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ, \beta = 95^\circ 30', \gamma = 90^\circ$.

Слюда мусковит относится к гетеродесмическим соединениям со слоистыми группами. Внутри «бесконечных» слоев действуют ковалентные, между слоями ионные связи. Химическое устройство слюды мусковит можно указать в следующей формуле: $K^+[(O^{\downarrow}H^{\uparrow})_2Al_2^{+++}(Al^{o\downarrow\downarrow\downarrow}Si_3^{\downarrow\downarrow\downarrow}O_5^{\uparrow\uparrow}O^{\uparrow-}O_4^{\uparrow-})^5]^-$.

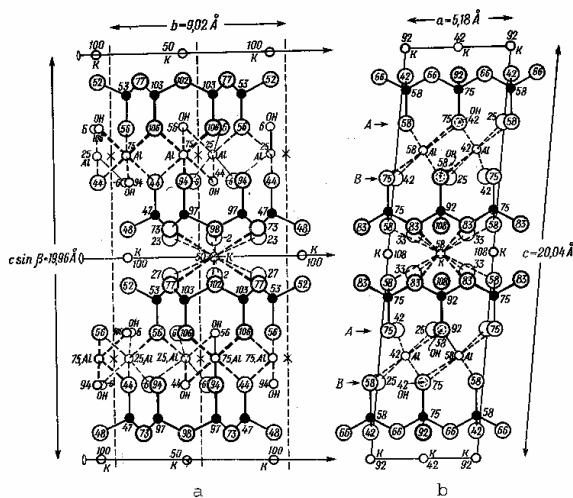


Рисунок 5

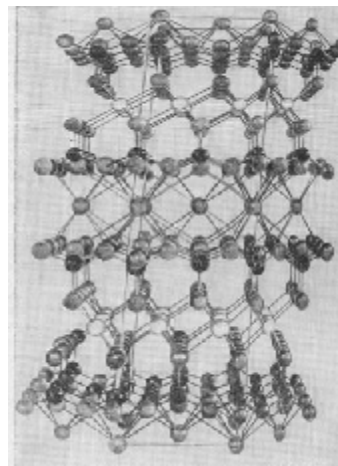


Рисунок 6

Необходимо отметить, что каркас слюд обязательно содержит алюмоокислородные тетраэдры AlO_4 , в которых алюминий выступает как акцептор, а предоставляющий электронную пару кислород— как донор. Таким образом, в слюдах существует еще одна разновидность химической связи - донорно-акцепторная.

Любая компьютерная модель должна содержать две неразрывно связанные части, это данные и методы. Данные несут в себе информацию о событиях происходящих в модели и ее состоянии. А методы преобразуют их с целью получения требуемой информации. Так как все существующие методы моделирования процесса взаимодействия налетающей частицы с веществом для своей реализации требуют координаты атомов мишени и налетающей частицы в трехмерном пространстве, а также сведения о межатомном взаимодействии, то модель кристалла должна удовлетворять этим требованиям. Таким образом, в компьютерной модели кристалла в качестве данных используется список всех атомов с указанием уникального индекса атома, сорта атома или названия химического соединения, пространственных координат и межатомного взаимодействия. Описание процессов межатомного взаимодействия в данной работе основываться на учении о химической связи, и представляется в виде

набора структурных связей в парном приближении с разделением их по типам на ионные, ковалентные и донорно-акцепторные.

Так как модель кристалла предназначена для моделирования сложных трехмерных дефектов в “больших” кристаллах, то принята следующая схема хранения. Модель хранит информацию об элементарной ячейке кристалла, об одиночных атомах и о дефектах присутствующих в кристалле. Исходя из нее формируется информация о реальном распределении атомов и их свойствах, которая в дальнейшем используется для вычислений. Таким образом, модель может хранить как распределение атомов в кристалле, так и распределение дефектов, автоматически выбирая наименее ресурсоемкий с точки зрения используемой памяти вариант.

В компьютерной модели реализовано два базовых метода: метод создания и метод отображения кристалла. Для обеспечения возможности сравнения результатов компьютерного моделирования и физического эксперимента модельный кристалл отображается в виде трехмерной графической сцены, эквивалентной изображению, полученному с помощью микроскопа. Визуализация позволяет наблюдать за ходом моделирования в реальном времени. Примеры изображений приведены на рисунках 7 и 8.

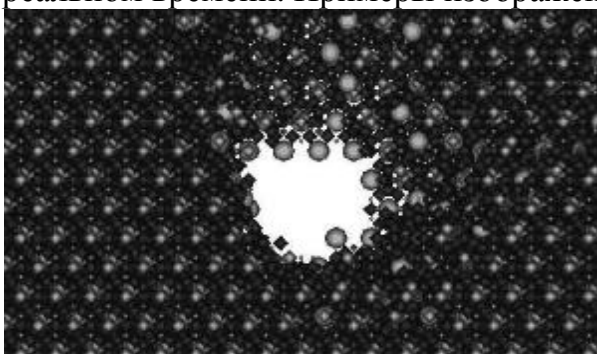


Рисунок 7. Пример изображения в виде ионных сфер трехмерного дефекта

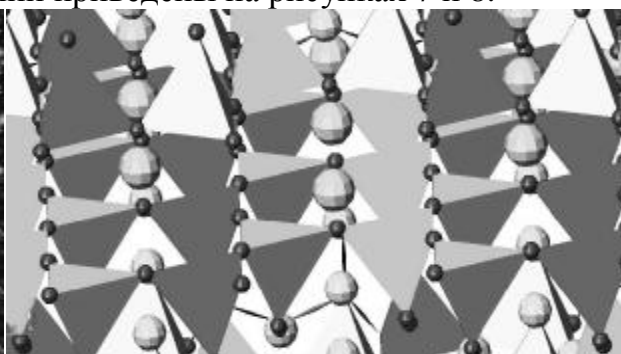


Рисунок 8. Пример схематического изображения структуры слюды

В модель включены методы вычисления энергии межатомного взаимодействия, вычисления энергии кристалла и релаксация кристалла (при минимизации его энергии). Для вычислений используются экспериментально определенные координаты атомов в структуре слюды мусковит и дополнительно контролируются ее соответствие элементам симметрии. Энергия кристалла рассматривается как сумма энергий взаимодействия пар его атомов. Причем каждому типу структурной связи ставится в соответствие один из общепринятых потенциалов, определяющий энергию взаимодействия в парном приближении. Для ковалентного и донорно-акцепторного это функция Морзе $E = \epsilon \cdot \{e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2 \cdot e^{-\alpha(r-r_0)}\}$, с начальными параметрами, представленными в таблице 1.

Таблица 1 –Параметры потенциала Морзе

	r_0 , м	ϵ , Дж	α
Al-O	$162 \cdot 10^{-12}$	$9.7 \cdot 10^{-19}$	$1 \cdot 10^{11}$
Si-O	$151 \cdot 10^{-12}$	$7.5 \cdot 10^{-19}$	$1 \cdot 10^{11}$

Энергия ионного межатомного взаимодействия определяется двумя первыми компонентами кулоновского потенциала

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{b \cdot e^2}{r^9} - \frac{e \cdot p_A}{r^2} - \frac{e \cdot p_B}{r^2} - \frac{2 \cdot p_A \cdot p_B}{r^3} + \frac{p_A^2}{2 \cdot a_A} + \frac{p_B^2}{2 \cdot a_B},$$

представленного в виде $U_{AB}(r) = -\frac{C_{AB}}{r} + \frac{b_{AB} \cdot C_{AB}}{r^9}$, где начальное значение $b_{AB} = 10^{-84}$ для всех ионных пар, а C_{AB} пропорциональна произведению зарядов взаимодействующих ионов.

В качестве целевой функции при релаксации кристалла используется суммарная энергия атомов элементарной ячейки: $E = \sum_i \sum_{j_k} \frac{1}{2} E_{i,j_k}$, где первая

сумма вычисляется по всем атомам элементарной ячейки, а вторая по всем атомам рассматриваемой области, размеры которой зависят от точности вычислений. Граничные условия периодические. Количество управляющих переменных $3 \cdot n + 6$, где n это число атомов в элементарной ячейке, а для векторов трансляций только шесть из девяти компонент являются независимыми, причем вектор a всегда совпадает с осью Ox , а вектор b принадлежит плоскости XOy . Для оптимизации используется метод градиентного спуска с уменьшением шага вдвое при неудачном переходе.

Точка минимума энергии модельного кристалла слюды мусковит сдвинута в необходимое положение, соответствующее экспериментальным данным о параметрах элементарной ячейки и координатах атомов, подбором параметров r_0, a, ϵ, b используемых потенциалов межатомного взаимодействия. Причем параметры потенциала Морзе различны для каждой пары сортов взаимодействующих атомов, а параметры кулоновского потенциала для каждой ионной пары. Поиск значений параметров проведен методом градиентного спуска с целевой функцией максимального смещения атомов из центров решетки в процессе минимизации энергии кристалла. В результате расчетов удалось добиться совмещения центров решеток с максимальной ошибкой $\pm 10\%$ от минимального межатомного расстояния для слюды мусковит.

В третьей главе “Моделирование процесса образования поры” изложен метод компьютерного моделирования процесса радиационной обработки и кислотного травления, рассчитана структура поры в кристалле слюды мусковит.

Мелкопористая мембрана имеет толщину порядка 40 мкм и пора в ней это тонкий и очень длинный канал. Известно, что поры в кристалле образовались под воздействием протонной бомбардировки и последующего кислотного травления. Для быстрых ионов с кинетической энергией порядка 10 МэВ наиболее важным результатом прохождения в твердом теле является формирование специфического вытянутого вдоль траектории макродефекта — скрытого трека. Экспериментально установлено, что наиболее существенные нарушения в среде, производимые ионом, локализуется вблизи оси трека в цилиндрическом объеме небольшого радиуса (2-6 нм). Примем, что траектория налетающей частицы перпендикулярна плоскости мишени. После столкновения

частица сохраняет эту траекторию. Двигаясь внутри мишени протон рассеивает свою энергию в цилиндрическом объеме радиуса 2 нм. Передача энергии происходит только в электронную подсистему. Этому процессу в нашей модели соответствует нарушение структурных связей атома (их разрушение). Причем, так как структурная связь симметрична, то разрушение всех связей атома приведет и к разрушению отдельных связей соседних атомов. В результате чего после воздействия протона в модели кристалла у атомов, находившихся вблизи его траектории (ближе 2 нм.), произойдет разрушение всех структурных связей. По этому в модели кристалла образуется цилиндр, внутри которого атомы не будут иметь структурных связей. На границе этого цилиндра будут находиться атомы, у которых отсутствует часть структурных связей, а далее неповрежденные атомы. Таким образом, мы получим, компьютерную модель кристалла содержащего скрытый трек.

Далее полученный образец подвергают кислотному травлению. В результате чего из латентного трека образуется видимый трек или пора. Предлагается следующая компьютерная модель процесса травления. Химическому травлению в нашей модели кристалла будет соответствовать селективное (выборочное) удаление атомов. Причем процесс удаления атомов является итерационным. На каждом шаге этого процесса, для каждого атома определяется вероятность его удаления dW и проводится “розыгрыш”. “Розыгрыш” состоит в том, что выбирается случайное число с равномерным распределением от 0 до 1 и сравнивается с величиной dW . Если $rand < dW$, то атом удаляется из модели кристалла, в противном случае остается. При расчете вероятности удаления атома dW учитывается его пространственное положение, сорт и структурное взаимодействие с соседними атомами. Причем в модели предусмотрено несколько схем расчета dW .

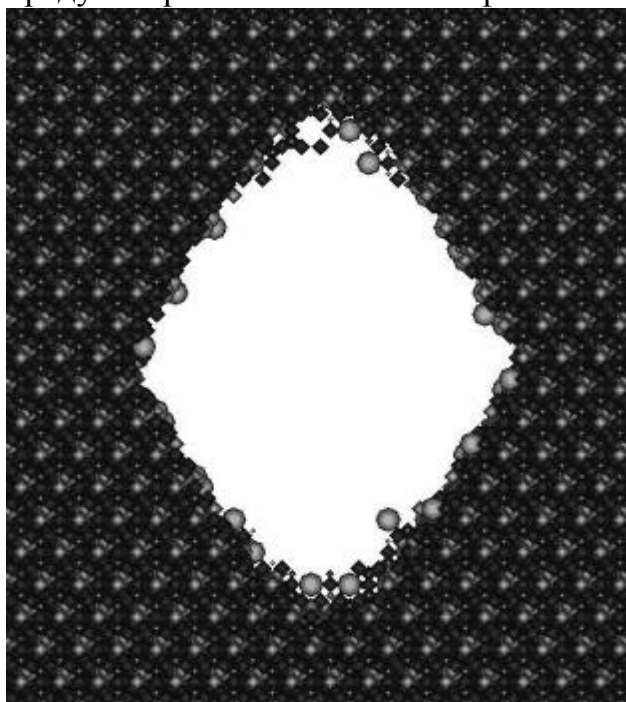
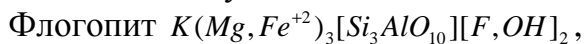


Рисунок 9. Проекция поры на плоскость XOY

Используя разработанный метод моделирования, на модели кристалла слюды мусковит (куб с размером грани 100 нм) проведен вычислительный эксперимент по трекообразованию. Траектория налетающего протона проходила через центр кристалла параллельно оси OZ. Радиус цилиндра взаимодействия 2 нм. В результате получена пора, представляющая прямой канал ромбовидного сечения (Рисунок 9). Количество итераций при моделировании кислотного травления было подобрано таким образом, чтобы поперечный размер рассчитанной поры соответствовал экспериментальным данным.

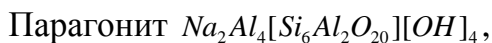
В четвертой главе “Расчеты на похожих кристаллах” рассчитаны кристаллические структуры слюд: флогопит, парагонит, маргарит и клинтонаит, проведен ряд вычислительных экспериментов над их моделями по расчету структуры пор. Минералы группы слюд рассматривались как дефекты замещения в слюде мусковит.



$$a_0 = 5,32; b_0 = 9,21; c_0 = 20,48; b = 100^\circ 12'$$

В модель элементарной ячейки слюды мусковит вносится ряд дефектов путем замены части атомов на атомы другого сорта и добавления недостающих атомов. В результате этого атомарный состав модельного кристалла будет соответствовать слюде флогопит. Теперь, изменив параметры векторов трансляций в соответствии с параметрами ячейки флогопита, получим “черновой” вариант модели ее элементарной ячейки. Остается минимизировать энергию кристалла построенного на этой ячейке разработанным ранее методом минимизации. Для уменьшения времени схождения алгоритма оптимизации целесообразно предварительно откорректировать планарные (x,y) координаты атомов внутри слоев исходя из соображений симметрии.

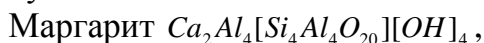
После оптимизации, на полученной модели кристалла было проведено моделирование образования дефекта в виде поры по рассмотренному алгоритму. В результате получена пора, проекция которой на плоскость параллельную aOb изображена на рисунке 10. В отличие от слюды мусковит, где поры имели ромбовидное сечение, поры в слюде флогопит имеют сечение в виде правильного шестиугольника, повторяющего гексагональную сетку слюды.



$$a_0 = 5,13; b_0 = 8,89; c_0 \cdot \sin b = 18,99; b = 95^\circ$$

Химический состав парагонита отличается от химического состава мусковита тем, что в парагоните калий замещен натрием. Таким образом, химические связи в парагоните можно выразить следующей формулой: $Na^+[(O^{\downarrow}H^{\uparrow})_2Al_2^{+++}(Al^{o\downarrow\downarrow\downarrow}Si_3^{\downarrow\downarrow\downarrow}O_5^{\uparrow\uparrow}O^{\uparrow-}O_4^{\uparrow-})^{5-}]^-$. Идентичность с мусковитом не вызывает сомнений. Причем с точки зрения нашей модели межатомное взаимодействие в этих двух кристаллах одинаково. И лишь небольшие различия в геометрии элементарных ячеек могут немного изменить результаты моделирования, что приведет к небольшим отклонениям в размерах получаемых пор, но не в их геометрии.

Модифицируем модель элементарной ячейки мусковит заменой атомов калия на натрий, откорректируем вектора трансляций в соответствии с параметрами парагонита и проведем процедуру минимизации энергии кристалла. На полученной модели кристалла проводится моделирование процесса порообразования. Результаты представлены на рисунке 10. Как видно форма поперечного сечения полученной поры в точности повторяет пору в слюде мусковит.



$$a_0 = 5,13; b_0 = 8,92; c_0 = 19,50; b = 95^\circ$$

В отличие от обычных слюд в Маргарите главный межслоевой катион представлен Са. Его появление в решетке компенсируется увеличением отношения $[Al]^4 : Si$, и химические связи в маргарите примут вид: $Ca^{++}[(O^{\downarrow}H^{\uparrow})_2 Al_2^{+++} (Al_2^{o\downarrow\downarrow\downarrow} Si_2^{\downarrow\downarrow\downarrow} O_4^{\uparrow\uparrow} O_2^{\uparrow\uparrow} O_4^{\uparrow\uparrow})^{6-}]^-$. Аналогично предыдущим образцам проведено построение модели кристалла и рассчитана структура поры. Форма полученного дефекта имеет видимые отличия от всех предыдущих результатов. Ее сечение представляет нечто среднее между ромбом и правильным шестиугольником (Рисунок 10).

Клинтонит (ксантофиллит) со структурной формулой $Ca(Mg, Al, Fe)_3[Al_3SiO_{10}][OH]_2$ и параметрами $a_0 = 5,197; b_0 = 9,002; c_0 = 9,812; b = 100^\circ 32'$. Элементарная ячейка данной слюды по объему вдвое меньше, чем у всех рассмотренных выше минералов. На одну элементарную ячейку приходится две формульные единицы. Все связи клинтонита можно представить формулой: $Ca^{++}(XX_3)^{+7}[Al_3^{o\downarrow\downarrow\downarrow} Si^{\downarrow\downarrow\downarrow} O_3^{\uparrow\uparrow} O_4^{\uparrow\uparrow} O_3^{\uparrow\uparrow}][OH]_2$. Где XX обозначает слой катионов. Как видно его суммарный заряд должен быть +7. Это возможно лишь в том случае, когда $\frac{2}{3}$ ионов имеют заряд +2, а $\frac{1}{3}$ заряд +3. То есть слой должен состоять на $\frac{2}{3}$ из ионов Mg^{+2}, Fe^{+2} и на $\frac{1}{3}$ из ионов Al^{+3}, Fe^{+3} .

Применительно к нашей модели воспользуемся несколько упрощенной формулой слюды: $Ca^{++}(Mg_2^{+2} Al^{+3}) [Al_3^{o\downarrow\downarrow\downarrow} Si^{\downarrow\downarrow\downarrow} O_3^{\uparrow\uparrow} O_4^{\uparrow\uparrow} O_3^{\uparrow\uparrow}][OH]_2$. И в качестве исходной элементарной ячейки воспользуемся слюдой флогопит. После приведения в соответствие атомарного состава, химического взаимодействия и параметров решетки, выполнена процедура релаксации. Полученная модель использована для вычислительного эксперимента по порообразованию. В результате расчетов получена пора, схематическое изображение которой представлено на рисунке 10. Как видно из рисунка пора представляет собой прямой канал с сечением в форме квадрата. Две стороны которого имеют небольшие дефекты в виде ступеньки.

Основные результаты и выводы

1. На примере минералов группы слюд разработана компьютерная модель сложного диэлектрического кристалла, позволяющая моделировать процесс порообразования с возможностью его визуализации.
2. Рассчитаны компьютерные модели минералов парагонит, флогопит, клинтонит и маргарит, как дефекты замещения в слюде мусковит.
3. Разработана новая макромодель процесса трекообразования в диэлектрическом кристалле. Для ряда минералов группы слюд рассчитаны трековые структуры.
4. Определена геометрия поперечных сечений пор, различная для разных видов слюд.

5. Выявлено, что геометрия кристаллической решетки лишь задает набор возможных сценариев развития поры, а выбор конкретной реализации дефекта зависит от схемы межатомного взаимодействия в кристалле.

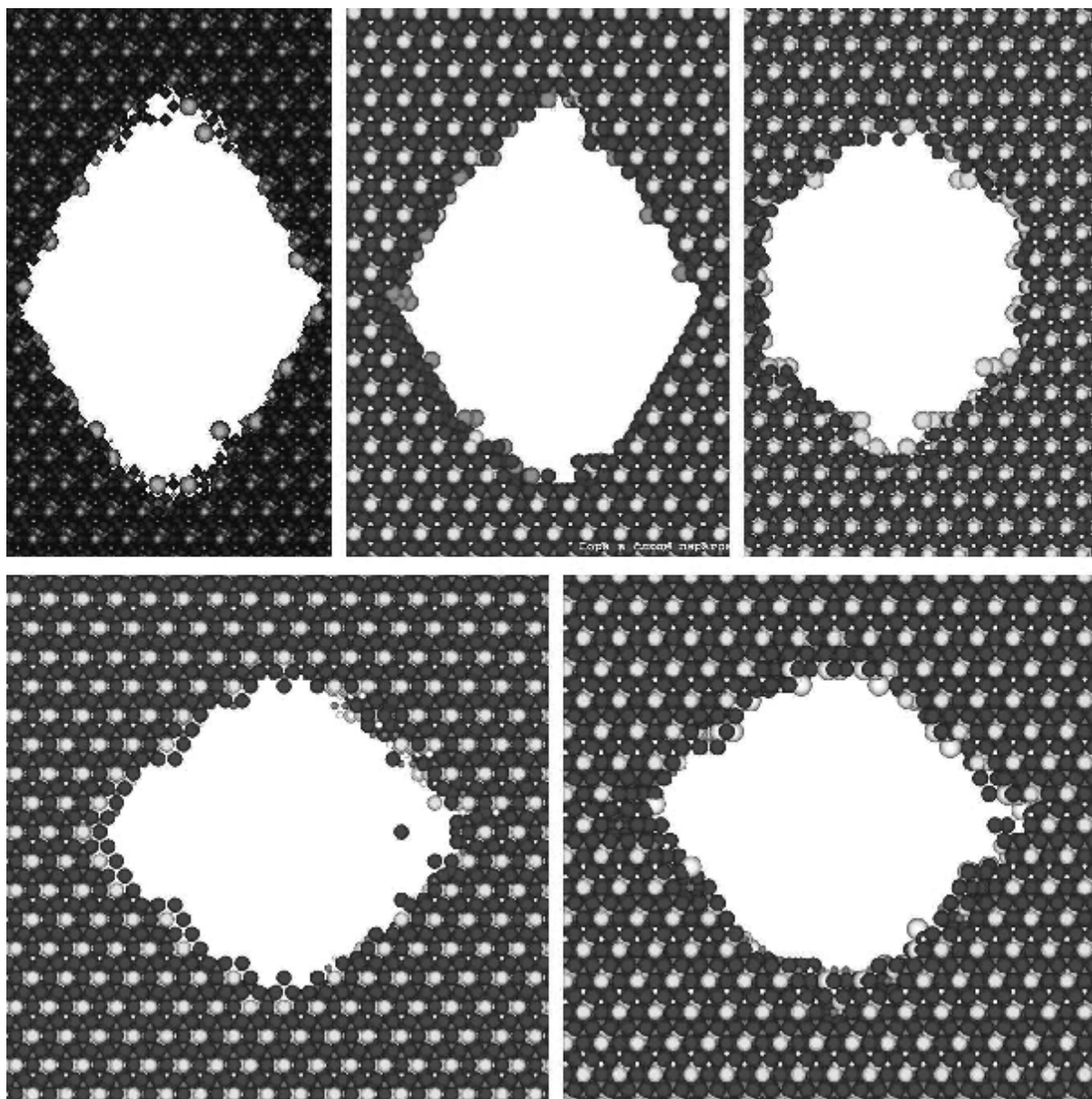


Рисунок 10. Поры в слюде. Слева на право, сверху вниз: мусковит, парагонит, флогопит, клинтонит, маргарит

Основные публикации по теме диссертации

1. Бразовская Н.В., Троицкий В.С. Расчет потенциальной энергии внутри мелкопористой мембраны // Научно-техническое творчество студентов: Сборник тезисов докладов 56-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава Алтайского государственного технического университета, посвященная

- 270-летию со дня рождения И. И. Ползунова. Часть 2. / Алт. гос. техн. ун-т. им. И.И. Ползунова.-Барнаул: Изд-во Алт.гос.техн.ун-та, 1998.-С.37.
2. Бразовская Н.В., Троицкий В.С. Потенциальная энергия молекулы внутри мелкопористой мембраны. // Материалы XXXVI международной научной студенческой конференции «Студент и научно - технический прогресс» Физика. Часть 2. / Новосибирский государственный университет - Новосибирск: Изд-во НГУ, 1998.-С.103.
 3. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С. Влияние размера пор на приповерхностный потенциал в кристаллах с развитой поверхностью. // IV Международная школа семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: Тезисы докладов/ АлтГТУ.-Барнаул, 1998.- С. 58.
 4. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С. Потенциальная энергия молекулы внутри мелкопористой мембраны. // Моделирование неравновесных систем - 98: Тезисы докладов Первого всероссийского семинара.- Красноярск: КГТУ, 1998. С. 26.
 5. Бразовская Н.В., Троицкий В.С. Моделирование дефектообразования в кристалле слюды мусковит. // Материалы второй краевой конференции по математике.- Барнаул: Изд.АГУ, 1999.-62-63 с.
 6. Brazovskaya N.V., Brazovsky V.Ye., Troitskiy V.S. The crystallographic analysis of formation of imperfection in mica muscovite. // Abstracts of the Third Russian-Korean International Symposium on Science and Technology. KORYS'99. June 22-25, 1999.– Novosibirsk: Novosib. State Technical Univ., 1999.– P. 608.
 7. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С. Анализ мелких пор в мембранах из слюды, используемых в установках по сверхтонкой очистке вещества. // Измерение, контроль, информатизация. Материалы Международной научно-технической конференции. 16-18 мая 2000 г.- Барнаул, из-во АлтГТУ, 2000.- С. 101.
 8. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С. Моделирование образования мелких пор в мембранах из слюды. // Моделирование неравновесных систем-2000: Мат. III Всеросс. Семинара.- Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2000. - С. 32.
 9. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С., Шальнев А.А. Резонанс интенсивностей. // Горизонты образования. 2001. В. 3. С. 3-10. <http://edu.secna.ru/main/review/>
 10. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С. Моделирование кристалла слюды-мусковит. // Труды региональной научно-методической конференции «Математическое образование на алтае». Барнаул: изд-во АлтГТУ, 2001. – С. 10-12.
 11. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С. Расчет отклонений решетки реального кристалла слюды мусковит от "идеальной" структуры. // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: Тезисы докладов./ АлтГТУ.- Барнаул, Изд-во АлтГТУ, 2001.- с. 197-198.

12. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С., Шальнев А.А., Шальнев А.А. Эффект резонанса интенсивностей при светоиндуцированной проницаемости кристаллических пористых мембран. //Ползуновский альманах. № 3, 2000. - С. 105-112.
13. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С. Компьютерное моделирование радиационных дефектов в слюде мусковит. // Пятая краевая конференция по метематике: Материалы конференции. Барнаул: Изд-во Алт.ун-та, 2002. С. 53-54.
14. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С. Модель кристалла слюды мусковит. //Горизонты образования. 2002. в. 4.С. 3-22. <http://edu.secna.ru/main/review/>
15. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С. Компьютерное моделирование дефектов в виде пор возникающих в процессе протонной бомбардировки и химического травления слюды. //Измерение, контроль, информатизация: Материалы третьей международной научно-технической конференции.- Барнаул: АГТУ. 2002. - С. 66.
16. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С. Модель образования пор в кристаллах слюды под действием протонной бомбардировки и химического травления. // Ползуновский вестник. 2006, в. 4. С. 194-198.
17. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С. Расчет кристаллических структур минералов группы слюд. //ЭФТЖ. 2006. Т. 1. С. 76-96. <http://eftj.secna.ru/0501/06015r.pdf>
18. Отраслевая регистрация разработки №7072 “Программный комплекс для расчета радиационных дефектов в диэлектрических кристаллах”, зарегистрировано в Отраслевом фонде алгоритмов и программ 19 октября 2006 г.
19. Государственная регистрация в “Национальном информационном фонде неопубликованных документов”: Программный комплекс для расчета радиационных дефектов в диэлектрических кристаллах, номер государственной регистрации 50200601840, дата регистрации 23 октября 2006 года.
20. Троицкий В.С. Программный комплекс для расчета радиационных дефектов в диэлектрических кристаллах. //Инновации в науке и образовании. №10. 2006. С.16.