



УДК 004.421 + 539.216.1

© А. С. Бартошин, О. В. Жилиндина, 2013

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ФИАНИТА

*Бартошин А. С.* – асп. кафедры «Информационные и управляющие системы»;  
*Жилиндина О. В.* – канд. техн. наук, доцент кафедры «Информационные и управляющие системы», тел.: (4162) 39-46-53, e-mail: blg.silence.ru@gmail.com (АмГУ)

Рассматривается эффективность кибернетического моделирования характеристик упругой электронной поляризации сложных кристаллических оксидных соединений. Приведены результаты расчетов частотных спектров, а также вытекающие на их основании геометрические модели электронной конфигурации  $ZrO_2-Y_2O_3$ , а так же составляющих его чистых оксидов.

The effectiveness of the cybernetic modeling for the elastic characteristics of electron polarization of complex crystalline oxide compounds is considered. Prediction of the frequency spectra is given; and also geometric models based on the electronic configuration of  $ZrO_2-Y_2O_3$  as well as components of its pure oxides are provided .

*Ключевые слова:* кибернетическая модель, радиус электронной орбитали, элементарная ячейка кристалла, коэффициент компактности кристалла.

### Введение

В науке, технике и промышленности исключительно важную роль играют монокристаллы – крупные кристаллы простых и сложных веществ. На их основе создаются лазеры, оптические и различные аналитические приборы, электронные схемы и узлы ЭВМ. Среди практически ценных монокристаллов видное место занимают кристаллы на основе оксидов и сложных оксидных соединений, имеющих высокую температуру плавления и исключительную химическую стойкость.

Многие из кристаллов этого типа существуют в природе в виде минералов: рубин, гранат, апатит и т.д. Другие не имеют природных аналогов и являются синтезируемыми кристаллами, наибольшее значение из которых приобрели фианиты. Химическую основу фианитов составляют диоксиды циркония и гафния, стабилизированные оксидами скандия и иттрия. Они характеризуются высокой прозрачностью в широком диапазоне длин волн, высо-

кими показателями преломления и дисперсии, благодаря чему нашли применение в технике, медицине и ювелирном деле.

Редкость металлов составляющих химическую основу фианитов вынуждает искать наиболее эффективные подходы к изучению физических свойств новых соединений основывающиеся на их предварительном компьютерном моделировании.

### Общая характеристика предлагаемого метода

Для моделирование электронной конфигурации кристалла можно использовать кибернетическую модель его упругой электронной поляризации, учитывающую внутреннюю конфигурацию его частиц, изображаемую полным набором всех электронных пар каждого из ионов [1, 2]:

$$\varepsilon(j\omega) = 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \alpha_i(j\omega) N_i; \quad (1)$$

$$\alpha_i(j\omega) = \frac{2e^2}{m_e} \cdot \frac{1}{\omega_{0k}^2 - \omega^2 + j2\beta_k\omega}, \quad k = \overline{1, K}; \quad (2)$$

$$\omega_{0k}^2 = \frac{Q_k e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e r_k^3}, \quad 2\beta_k = \frac{2e^2 \mu_0 \omega_{0k}^2}{6\pi c m_e}, \quad k = \overline{1, K}; \quad (3)$$

где  $\varepsilon(j\omega)$  – комплексная диэлектрическая проницаемость конденсированного образца;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $K$  – общее число разновидностей электронных орбиталей частиц исследуемого вещества;  $\alpha_i(j\omega)$  и  $N_i$  – комплексные поляризуемости и объемные концентрации орбиталей;  $e$  и  $m_e$  – заряд и масса электрона;  $\omega_{0k}$  и  $\beta_k$  – собственная частота и коэффициент затухания рассматриваемых колебаний;  $Q_k$  – эффективный заряд атомного остатка, влияющий на электронную орбиталь;  $r_k$  – ее радиус;  $\mu_0$  – магнитная постоянная;  $c$  – скорость света в вакууме.

Для расчета численных значения эффективного атомного остатка действующего на электронную орбиталь может быть использована методика Слейтера. В свою очередь, в рамках ранее проведенных исследований [3-7] было доказано, что значение эффективного заряда внешних электронных орбиталей аниона кислорода определяется переменным значением экранирующих вкладов, которое зависит от типа кристаллической решетки:

$$Q_k = Z - \sum_{j=1}^{K-4} \sigma_j z_j, \quad k = \overline{1, K-4}; \quad (4)$$

$$Q_k = Z - \sum_{j=1}^{K-4} \sigma_j z_j - \sum_{i=1}^4 \sigma^*(2i-1), \quad k = \overline{K-3, K}; \quad (5)$$

где  $n_k$  – главное квантовое число текущей электронной оболочки;  $\hbar$  – постоянная Планка;  $Z$  – заряды атомных ядер;  $\sigma_j$  и  $z_j$  – величины экранирующих вкладов и количества электронов, определяемые по методике Слейтера;  $\sigma^*$  –



оптимизированные значения экранирующих вкладов оптических электронов аниона.

При определении геометрических размеров электронных орбиталей в общем случае необходимо учитывать эффект экранизации атомного ядра, т.е. вместо его полного заряда  $Z$  используется величина эффективного заряда  $Q_k$  атомного остатка. Таким образом, для вычисления значений радиусов электронных орбиталей предлагается использовать выражение:

$$r_k = \frac{n_k^2 \hbar^2}{Q_k e^2 m_e}; \quad (5)$$

Следовательно, в основе определения численных значений параметров  $\omega_{0k}$  и  $\beta_k$ , непосредственно связанных с радиусами электронных оболочек, лежит величина  $\sigma^*$ . В свою очередь, оптимизация величин экранирующих вкладов не может быть осуществлена без использования массивов контрольных значений экспериментальных данных показателей преломления  $n(\omega)$  и поглощения  $\chi(\omega)$  исследуемого образца в ультрафиолетовом спектре, которые связаны с частотными характеристиками  $\varepsilon(j\omega)$  соотношениями:

$$n_{\text{теор}}(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_{\text{Re}}^2(\omega) + \varepsilon_{\text{Im}}^2(\omega)} + \varepsilon_{\text{Re}}(\omega)}{2}}; \quad (6)$$

$$\chi_{\text{теор}}(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_{\text{Re}}^2(\omega) + \varepsilon_{\text{Im}}^2(\omega)} - \varepsilon_{\text{Re}}(\omega)}{2}}, \quad (7)$$

где  $\varepsilon_{\text{Re}}(\omega)$  и  $\varepsilon_{\text{Im}}(\omega)$  – вещественная и мнимая частотные характеристики комплексной диэлектрической проницаемости.

Поскольку электронная поляризация является аддитивным свойством вещества, не зависящая от его структуры и агрегатного состояния и она складывается из поляризуемостей электронных оболочек отдельных ионов, составляющих конкретное химическое соединение, то для рассмотрения поляризационных характеристик композиционного материала, можно воспользоваться совокупностью моделей описывающих деформации электронных оболочек отдельных частиц, составляющих исследуемый образец [5, 6].

$$\varepsilon(j\omega) = 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{l=1}^L \left( C_l \sum_{i=1}^K \alpha_{l,i}(j\omega) N_{l,i} \right); \quad (8)$$

$$\alpha_{l,i}(j\omega) = \frac{2e^2}{m_e} \cdot \frac{1}{\omega_{0k,l}^2 - \omega^2 + j2\beta_{k,l}\omega}, \quad k = \overline{1, K}, l = \overline{1, L}; \quad (9)$$

где  $L$  – общее число разновидностей отдельных композитов, составляющих образец;  $C_i$  – значение процентного содержания в материале отдельного компонента.

### Моделирование спектров оптического показателя преломления

Для определения значений динамических параметров процесса упругой электронной поляризации и оптимизированных значений экранирующих вкладов оптических электронов аниона  $\sigma^*$  предлагается воспользоваться генетическим алгоритмом. В котором особи популяции представляют собой вектор из 5 генов, а именно экранирующие вклады  $\sigma^*$  для четырех электронных орбиталей внешней оболочки аниона кислорода и коэффициента  $K = \beta_k/\omega_{0k}$ . Следует отметить, что значения  $\sigma^*$  убывают при отдалении электронной орбитали от ядра, поэтому в результате работы алгоритмов скрещивания и мутации создавались только такие особи в которых последовательности значений экранирующих вкладов убывают.

Монокристалл оксида циркония  $ZrO_2$  (бадделейт), составляющий химическую основу рассматриваемого фианита, представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. При моделировании длинноволнового спектра оптического показателя преломления диоксида циркония были использованы следующие исходные данные физическая плотность  $\rho = 5680 \text{ кг/м}^3$  [8]; контрольный оптический спектр  $n(\lambda)$  в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне [9].

Наиболее эффективное соответствие моделируемой характеристики массива контрольных точек, графики которых показаны на рис. 1, достигается для особи, полученной в результате применения предлагаемого алгоритма, со значения  $\sigma^*$ , равных 0.57, 0.50, 0.45, 0.41 соответственно для  $3s^2$ ,  $3p^2$ ,  $3p^4$  и  $3p^6$  орбиталей аниона кислорода.

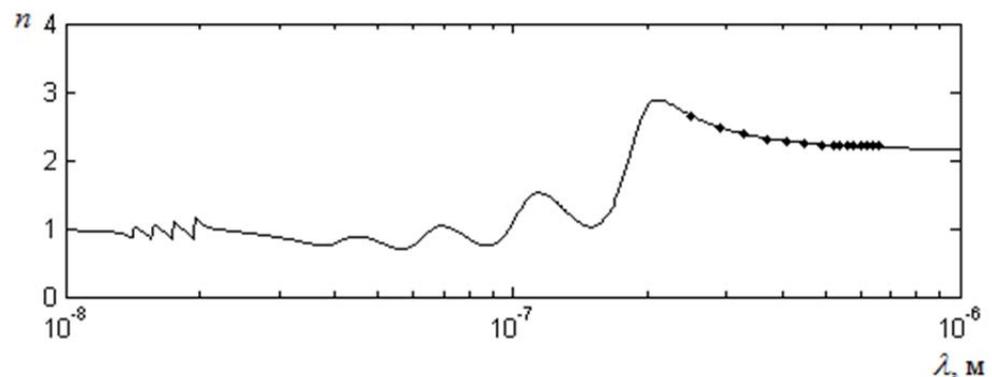


Рис. 1. Имитационный оптический спектр бадделейта

Оксид иттрия представляет собой бинарное неорганическое соединение металла иттрия и кислорода с формулой  $Y_2O_3$ , бесцветные (белые) кристаллы, нерастворимые в воде. При моделировании длинноволнового спектра оптического показателя преломления оксида иттрия были использованы следующие исходные данные физическая плотность  $\rho = 4850 \text{ кг/м}^3$  [8]; контрольный оптический спектр  $n(\lambda)$  в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне [9]. В свою очередь, наиболее эффективное соответствие моделируемой



характеристики массива контрольных точек, графики которых показаны на рис. 2, было достигнуто для значения  $\sigma^*$ , равных 0.68, 0.55, 0.35, 0.20 соответственно для  $3s^2$ ,  $3p^2$ ,  $3p^4$  и  $3p^6$  орбиталей аниона кислорода.

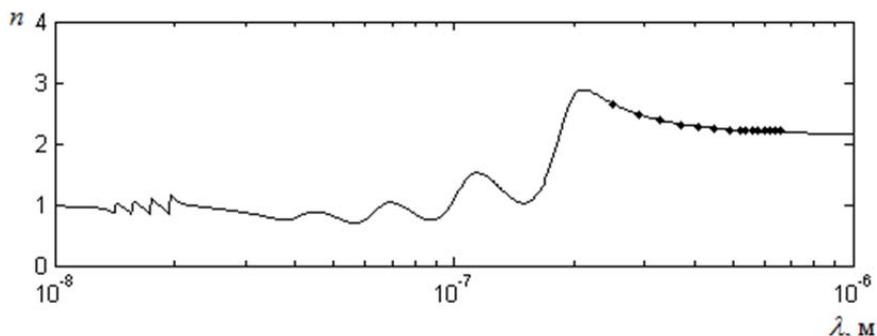


Рис. 2. Имитационный оптический спектр оксида иттрия

Для моделирования процесса упругой электронной поляризации фианита были использованы формулы (8, 9) при этом значения динамических параметров и величин экранирующих вкладов оптических электронов аниона кислорода были использованы их выше приведенные значения, полученные для чистых кристаллов  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$ .

Для оценки адекватности предлагаемой методики, использованной при практическом моделировании длинноволнового спектра оптического показателя преломления фианита с двенадцати процентным содержанием оксида иттрия был использован контрольный массив [10]. Результаты имитационного моделирования представлены на рис. 3.

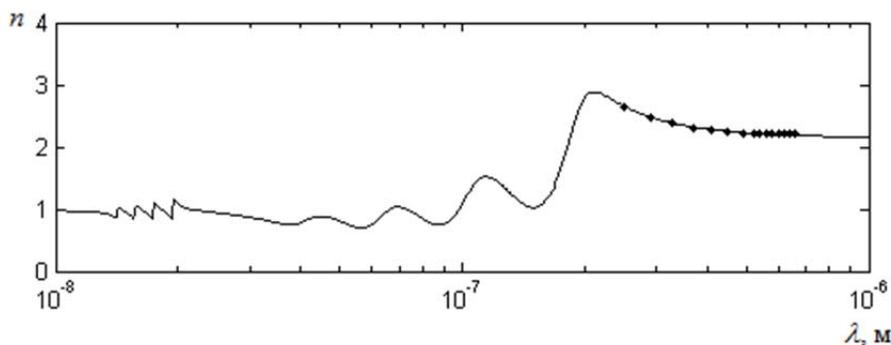


Рис. 3. Имитационный оптический спектр фианита  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  12%

### Визуализация электронно-атомного строения

Для определения координат узлов кристаллической решетки существенное значение имеет коэффициент ее компактности. Его расчет для кубических решеток, может быть основан на использовании ее фрактальной модели. Суть фрактальной модели заключается в применении для описания трехмерной структуры кристалла понятия геометрического фрактала, при формиро-

вании которого используются два его базовых элемента, а именно – элементарная образующая кристаллической ячейки и ее генератор.

Образующая представляет собой элементарный куб, в вершинах которого размещаются атомы, входящие в формульную единицу кристалла, а его объем отвечает полному охвату рассматриваемой формульной единицы. В свою очередь, генератор кристаллической решетки представляет набор соприкасающихся между собой образующих, позволяющий в результате своего бесконечного отображения в пространстве смоделировать генерируемую кристаллическую решетку.

Таким образом, предлагаемая модель дает возможность использовать для расчета коэффициента компактности конкретной кристаллической структуры следующую эмпирическую формулу:

$$\gamma = K_{обр}^3 N_{обр}^2 P_{стп},$$

$$K_{обр} = \frac{R}{a_{обр}}, P_{стп} = \frac{\sum V_{обр}}{V_{ген}}; \quad (10)$$

где  $K_{обр}$  – коэффициент, выражающий отношение величины межъядерного расстояния к длине ребра образующей кристаллической ячейки;  $N_{обр}$  – общее число линейных участков формульной единицы кристалла, оказавшихся в составе образующей его ячейки;  $P_{стп}$  – коэффициент, выражающий отношение объема генератора ячейки, занятого ее образующими, к общему объему генератора.

Решетка монокристалла оксида циркония соответствует типу кристобалита  $\beta\text{-SiO}_2$  [11], таким образом, расчет его коэффициента компактности, учитывая отсутствие данной величины в справочной литературе, может быть выполнен на базе фрактальной модели его решетки (рис. 4)

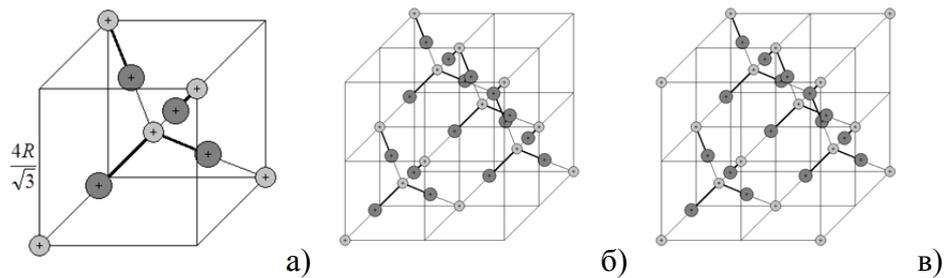


Рис. 4. Фрактальная модель решетки  $\alpha\text{-SiO}_2$  (кристобалит):  
 а) – схема элементарной кубической образующей ячейки;  
 б) – схема пространственного генератора ячейки;  
 в) – схема кристаллической ячейки



Для кристалла кристабалита отношение величины межъядерного расстояния к длине ребра образующей кристаллической ячейки  $\frac{\sqrt{3}}{2}$ ; число линейных участков формульной единицы в составе образующей равно 1; отношение объема занятого ее образующими, к общему объему генератора имеет значение  $\frac{1}{2}$ . Таким образом, значение экранирующего вклада рассчитанного по формуле (10) имеет значение  $\frac{3\sqrt{3}}{16}$ , а визуализация электронной конфигурации представлена на рис. 5.

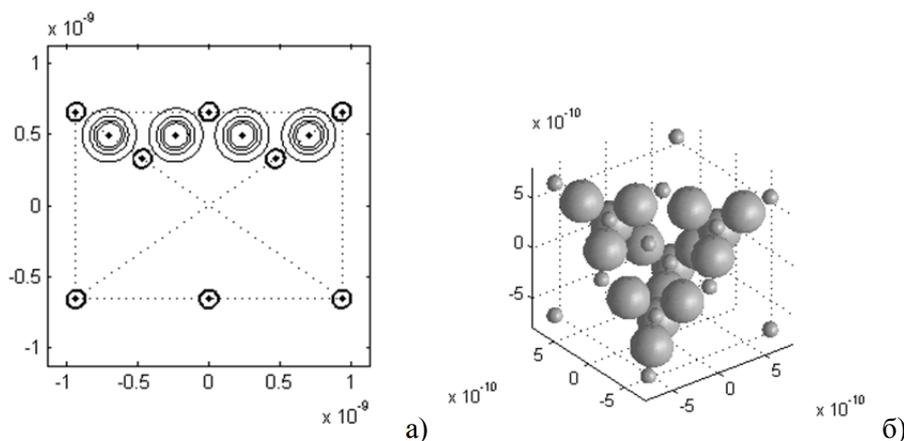


Рис. 5. Электронная конфигурация элементарной ячейки бадделеита  $ZrO_2$ :  
а) – основная диагональная плоскость; б) – трехмерная визуализация

Значения коэффициента компактности для оксида иттрия и фианита отсутствуют в справочной литературе, а так же за счет их сложной структуры не удастся описать их кристаллическую решетку с помощью фрактальной модели, поэтому на данном этапе визуализация их электронной конфигурации не возможна.

### Заключение

Главным достоинством описанного подхода является реализуемая в его рамках возможность достаточно обоснованной визуализации наноструктуры материалов, проводимой на базе использования его легко измеряемых макропараметров, а анализ уровня соответствия имитационных спектров всех рассмотренных образцов данным их физических измерений позволяет независимо констатировать, что используемая математическая модель упругой электронной поляризации является весьма эффективной. Следовательно, рассматриваемая методика может быть использована для прогнозирования оптических свойств фианитов различного компонентно-



го состава, что позволит оптимизировать технологические процессы их выращивания.

### Библиографические ссылки

1. Костюков Н.С., Еремин И.Е. Моделирование диэлектрического спектра кварца в области установления процессов электронной поляризации // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 11. – С. 32-38.
2. Еремин И.Е., Еремина В.В., Костюков Н.С., Моисеенко В.Г. Упругая электронная поляризация конденсированных диэлектриков // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 432. – № 5. – С. 612-615.
3. Еремин И.Е., Жилиндина О.В. Моделирование упругой электронной поляризации композиционных электрокерамик. I // Информатика и системы управления. – 2008. – № 1(15). – С. 28-38.
4. Еремин И.Е., Жилиндина О.В. Моделирование упругой электронной поляризации композиционных электрокерамик. II // Информатика и системы управления. – 2008. – № 3(17). – С. 27-33.
5. Еремин И.Е., Жилиндина О.В. Моделирование упругой электронной поляризации композиционных электрокерамик. III // Информатика и системы управления. – 2008. – № 4(18). – С. 11-20.
6. Еремин И.Е., Жилиндина О.В. Пакет прикладных программ «Упругая электронная поляризация оксидных керамик» // Информатика и системы управления. – 2010. – № 1(23). – С. 59-66.
7. Еремин И.Е., Бартошин А.С. Моделирование электронных свойств оксидных кристаллов кубической сингонии // Информатика и системы управления. – 2011. – № 4(30). – С. 79-88.
8. Ефимов А. И и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
9. SOPRA N&K Database [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sopra-sa.com>. – Дата обращения: 12.02.2013.
10. Золотарев В.М. и др. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. Л.: Химия, 1984. 216 с.
11. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – М.: Мир, 1987.