



УДК 519.713

© *И. Е. Еремин, М. П. Сычева, 2013*

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ЧАСТОТНЫХ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ ФТОРИДОВ**

*Еремин И. Е.* – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Информационные и управляющие системы»; *Сычева М. П.* – асп. кафедры «Информационные и управляющие системы», тел.: (4162) 39-46-53, e-mail: marinecops@mail.ru (АмГУ)

Рассматривается модель упругой электронной поляризации фторидов, позволяющая рассчитывать диэлектрические спектры с заданной точностью, а так же получать графическое изображение структуры ионных кристаллов, адекватное общим представлениям о внутреннем строении вещества. Представлены результаты моделирования поляризационных характеристик разбираемых материалов.

A model of elastic electron polarization of fluorides is considered that makes it possible to calculate dielectric spectra with a given accuracy and also obtain graphic images of ionic crystal structure. The simulation results of polarization features for materials under discussion are presented.

*Ключевые слова:* кибернетическая модель, частотный диэлектрический спектр, электронная конфигурация.

### **Введение**

В последние два десятилетия большой научный и прикладной интерес вызывают нанокристаллические материалы или «наноструктурные» материалы. Это вызвано тем, что их конструкционные и функциональные свойства значительно превосходят свойства обычно применяемых на практике крупнокристаллических материалов. Наноструктуры – это критический рубеж для преобразования химической энергии в механическую, для перестройки атомных конфигураций, после которой электронные оболочки начинают проявлять нестандартные физико-химические и биологические свойства, важные для создания новых, уникальных материалов. Здесь вступают в игру механизмы самосборки и саморазборки надмолекулярных структур. Центральное звено в разработке перспективных технологий нано-конструирования лежит в их математическом и компьютерном моделировании.

### Структурный синтез кибернетической модели процесса

Как было описано в работе [1] линейные уравнения вынужденных гармонических колебаний с трением, достаточно точно описывают процессы электрической поляризации заряженных частиц, образующих диэлектрический материал, возникающие под действием слабого переменного электромагнитного поля. Следовательно, в рамках трактовки механизма формирования локального поля Лорентца с учетом приближения Мосотти, рассматриваемый процесс поляризации может быть представлен следующими выражениями:

$$\frac{d^2 \mu_k(t)}{dt^2} + 2\beta_k \frac{d\mu_k(t)}{dt} + \omega_{0k}^2 \mu_k(t) = \frac{2e^2}{m_e} E(t), \quad k = \overline{1, K};$$
$$E(t) = E_0(t) - \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \mu_i(t) N_i,$$
(1)

где  $\mu_k(t)$  – функции индуцированных дипольных моментов частиц каждой разновидности;  $\beta_k$  и  $\omega_{0k}$  – коэффициенты затухания и частоты их собственных колебаний;  $q_k$  и  $m_k$  – заряды и массы частиц;  $K$  – общее число разновидностей частиц, составляющих конкретно рассматриваемый образец;  $E(t)$  – функция напряженности локального поля;  $E_0(t)$  – функция напряженности внешнего поля;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $N_i$  – объемные концентрации частиц.

В свою очередь, на основании исходной модели общей совокупности процессов поляризации вытекает кибернетическая модель его комплексной диэлектрической проницаемости вида:

$$\varepsilon(j\omega) = 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \alpha_i(j\omega) N_i;$$
$$\alpha_k(j\omega) = \frac{2e^2/m_e}{\omega_{0k}^2 - \omega^2 + j2\beta_k \omega}, \quad k = \overline{1, K}.$$
(2)

Так же следует отметить, что полученное выражение  $\varepsilon(j\omega)$ , было реализовано на основе модели локального поля Лорентца и не смотря на его схожесть с аналогичным уравнением Друде-Борна, является оригинальным и принципиально исключаящим вычислительную «катастрофу», характерную для уравнения диэлектрической проницаемости Клаузиуса-Мосотти.

Кроме того, для расчетов собственной частоты электромагнитных колебаний каждой выделенной орбитали предлагается использовать формулу:

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

где  $Q_k$  – эффективный заряд атомного остатка, влияющий на каждую электронную орбиталь;  $r_k$  – радиус ее орбиты.



Для нахождения коэффициента затухания  $\beta_k$  используется коэффициент  $\kappa = \beta_k / \omega_{0k}$ , алгоритм определения которого основан на методе равномерного поиска, за счет последовательного перебора.

Необходимо заметить, что радиус оптической электронной орбиты  $r_{Ak}$  аниона рассчитывается по следующей формуле:

$$r_{Ak} = \frac{(n_A + 1)^2 \hbar^2}{Q_{Ak} e^2 m_e}, \quad (4)$$

где  $n_A$  – главное квантовое число внешних орбиталей аниона;  $Q_{Ak}$  – эффективный заряд атомного остатка аниона;  $\hbar$  – постоянная Планка.

Это объясняется тем, что в процессе ионизации электроны внешней оболочки аниона переходят на новый энергетический уровень.

В свою очередь радиус оптической орбиты  $r_{Kk}$  катиона рассчитывается по формуле:

$$r_{Kk} = \frac{(n_k - 1)^2 \hbar^2}{Q_{Kk} e^2 m_e}, \quad (5)$$

где  $n_k$  – главное квантовое число внешних орбиталей катиона;  $Q_{Kk}$  – эффективный заряд атомного остатка катиона;  $\hbar$  – постоянная Планка.

В ходе решения задачи параметрического синтеза рассматриваемой математической модели, величины зарядов атомных остатков остаются единственными, требующими дополнительного рассмотрения. Следует отметить, что необходимо учитывать эффект экранизации внутренних электронных оболочек.

### Результаты параметрического синтеза модели

Определение величины  $\sigma$  экранирующих вкладов всех электронов, принадлежащих положительным ионам, а также расположенных на внутренних оболочках отрицательных ионов, может быть выполнено с помощью эмпирической расчетной методики, предложенной Слетэром [2]. Однако, данная эмпирическая методика определения значений  $\sigma$  изначально разработана для стационарных атомов вещества. Поэтому, с целью повышения эффективности производимых расчетов, предлагается использовать модифицированную методику, рассмотренную в работе [3], а также учитывать распределение электронов по энергетическим уровням.

При этом эффективные электрические заряды, влияющие на оптические электронные пары аниона фтора, могут быть представлены как:

$$\begin{aligned} Q_2 &= 9 - (2 \cdot 1,00 + \sigma_1^*); \\ Q_3 &= 9 - (2 \cdot 1,00 + 2\sigma_2^* + \sigma_1^*); \\ Q_4 &= 9 - (2 \cdot 1,00 + 2\sigma_3^* + 2\sigma_2^* + \sigma_1^*); \\ Q_5 &= 9 - (2 \cdot 1,00 + 2\sigma_4^* + 2\sigma_3^* + 2\sigma_2^* + \sigma_1^*), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\sigma_1^*$ - $\sigma_4^*$  – оптимизированные экранирующие вклады электронов аниона, соответствующие энергетическим уровням электронных пар.

Найденные значения  $\sigma_1^*$ - $\sigma_4^*$  для всех исследуемых кристаллических фторидов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Кристалл	$\sigma_1^*$	$\sigma_2^*$	$\sigma_3^*$	$\sigma_4^*$
LiF	0,575	0,470	0,455	0,350
NaF	0,700	0,500	0,485	0,350
KF	0,850	0,650	0,485	0,350
RbF	0,850	0,750	0,510	0,350
CsF	0,850	0,840	0,600	0,350

Практические результаты математического моделирования ВЧХ комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов щелочных фторидов на основе применения выражений (1)-(6), полученные путем проведения серии вычислительных экспериментов, представлены на рис. 1-3. Сплошные линии соответствуют моделируемой имитационной кривой, а точки отображают значения контрольных данных.

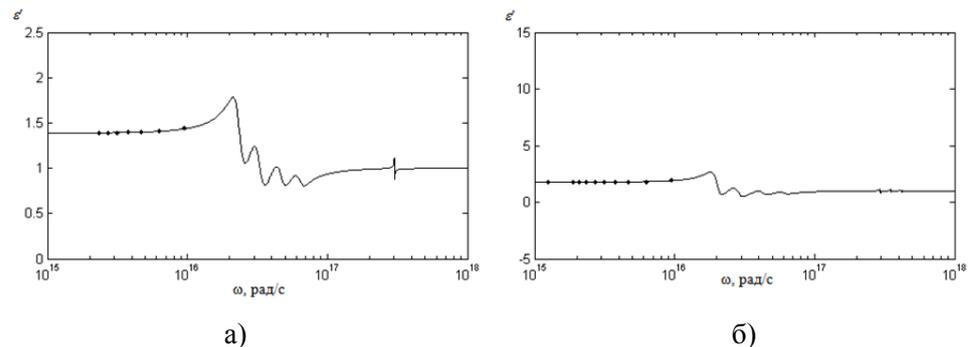


Рис. 1. Имитационный спектр ВЧХ  $\varepsilon(j\omega)$  кристаллов LiF (а) и NaF (б)

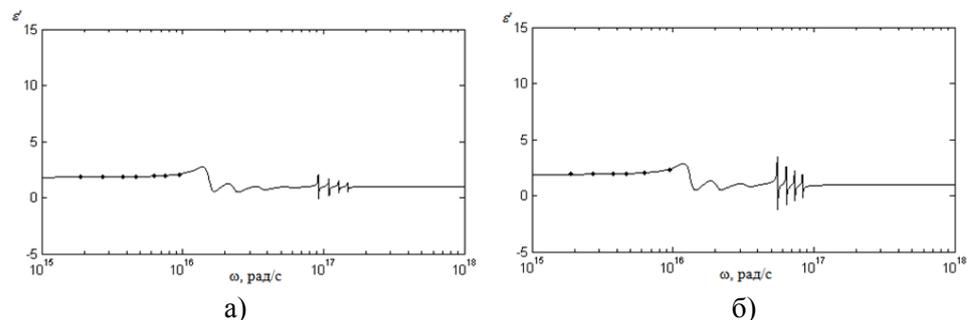


Рис. 2. Имитационный спектр ВЧХ  $\varepsilon(j\omega)$  кристаллов KF (а) и RbF (б)

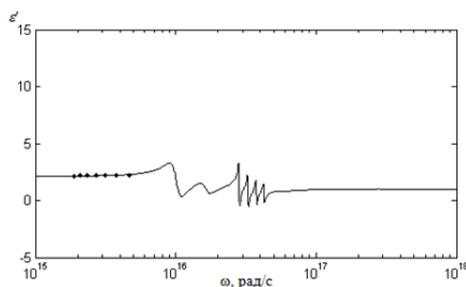


Рис. 3. Имитационный спектр ВЧХ  $\varepsilon''(\omega)$  кристалла CsF

Высокая степень соответствия расчетных кривых имитационного спектра контрольным значениям показывает, что исходная модель вида (1)-(2) наиболее достоверно моделирует изучаемые процессы, а так же является в достаточной степени универсальной, т.к. предлагаемый подход к ее параметрическому синтезу неизменно эффективен во всех из рассмотренных случаев.

### Визуализация электронной атомной структуры

Согласно квантовой модели строения атома по Бору, электрон движется вокруг положительно заряженного ядра по круговой траектории. Электромагнитное взаимодействие электронов и атомных ядер определяет энергию связи, размеры атомов и молекулярных структур. Соответственно, атом может быть представлен системой круговых орбиталей, изображаемых сферами с разными значениями радиусов, отвечающими расстояниям между конкретной электронной парой и центром атомного остатка, рассчитываемыми посредством формул (4)-(5).

На основе данных полученных, в результате проведенных вычислительных экспериментов, возможна графическая интерпретация электронной структуры элементарных ячеек кристаллических решеток щелочных фторидов, в виде изображений электронных сфер, геометрические центры которых совпадают с положением узлов их атомной решетки.

Следует отметить, что структура щелочных фторидов LiF, NaF, KF, RbF соответствует структуре кристаллической решетки NaCl, а фторида цезия CsF структуре CsCl [3].

Величины межъядерных расстояний, для веществ разбираемой группы, определяются по следующей расчетной формуле [3]:

$$R = \sqrt[3]{\gamma M / \rho}, \quad (7)$$

где  $M$  – молекулярная масса;  $\rho$  – физической плотности,  $\gamma$  – коэффициент компактности упаковки, равный:

$$\gamma_{NaCl} = 1/2, \quad \gamma_{CsCl} = 3\sqrt{3}/8. \quad (8)$$

Результаты соответствующего имитационного моделирования электроно-атомного строения изучаемых кристаллов представлены на рис. 4-8.

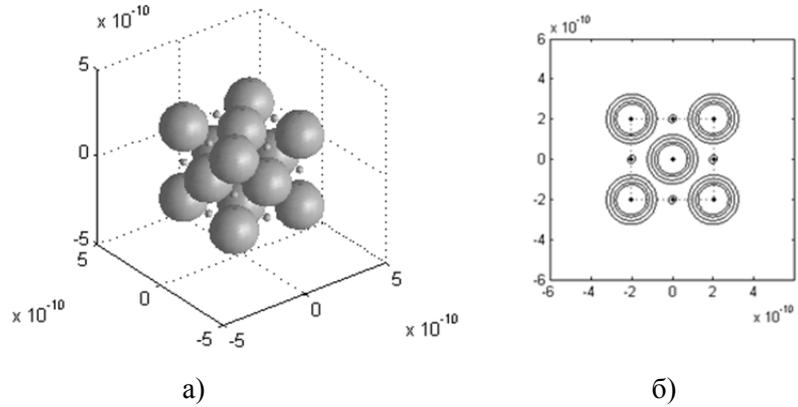


Рис. 4. Расчетная электронная конфигурация ячейки LiF:  
а) – трехмерная визуализация; б) – сечение, параллельное грани

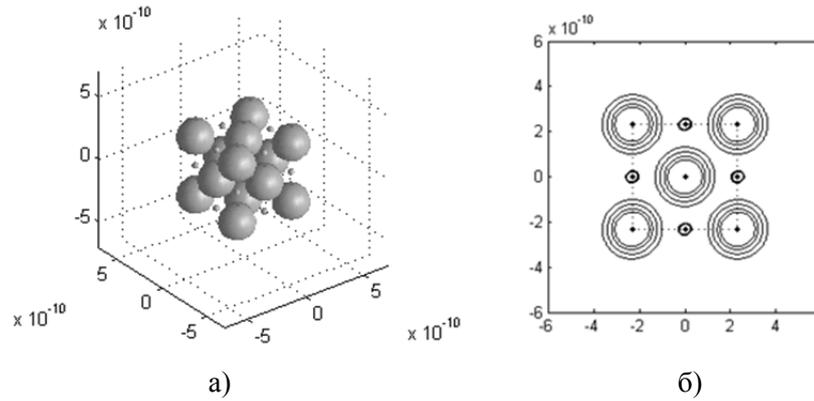


Рис. 5. Расчетная электронная конфигурация ячейки NaF:  
а) – трехмерная визуализация; б) – сечение, параллельное грани

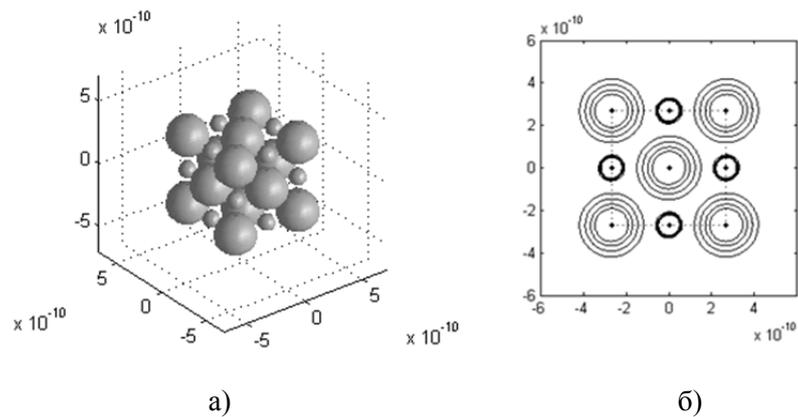


Рис. 6. Расчетная электронная конфигурация ячейки KF:  
а) – трехмерная визуализация; б) – сечение, параллельное грани

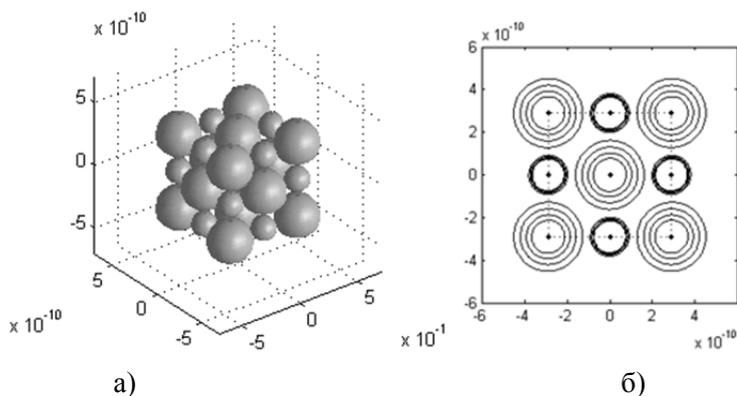


Рис. 7. Расчетная электронная конфигурация ячейки RbF:  
а) – трехмерная визуализация; б) – сечение, параллельное грани

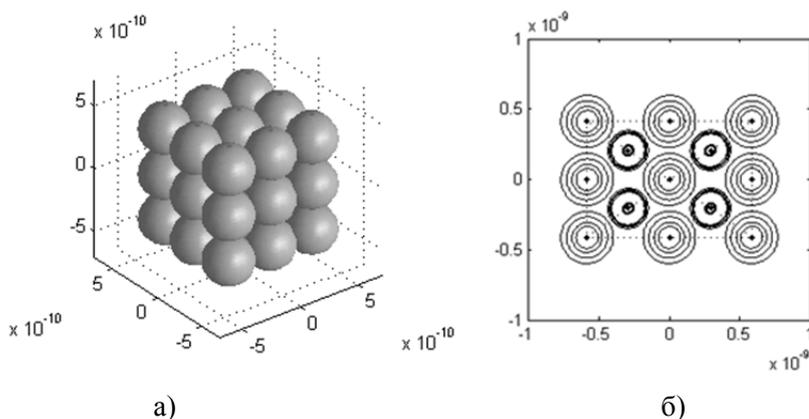


Рис. 8. Расчетная электронная конфигурация ячейки CsF:  
а) – трехмерная визуализация; б) – диагональное сечение

Необходимо отметить, что для наглядности двумерной визуализации структуры фторидов, с кубической гранецентрированной решеткой типа NaCl, плоскость сечения проходит через центр кубической ячейки параллельно ее боковой грани.

В свою очередь для фторида цезия, обладающего кубической объемно центрированной решеткой типа CsCl, плоскость сечения, позволяющего наиболее полно оценивать взаимное расположение электронных оболочек частиц, оказывается проходящей по пересечению двух основных диагоналей кубической ячейки.

Именно такое расположение плоскости сечения позволяет наиболее достоверно изобразить в двумерном виде образующие частицы. Кроме того, это позволяет точно оценить оптические орбитали ионов, а так же межъядерные расстояния.



### Заключение

Анализируя полученные результаты имитационного моделирования можно сделать выводы о том, что предложенная кибернетическая модель позволяет получать данные соответствующие контрольным значениям, а высокая точность вычислений достигается за счет применения оптимизированного расчета эффективных электрических зарядов. Таким образом, можно говорить о ее адекватности реальным рассматриваемым процессам. Универсальное применение для всего ряда щелочных фторидов является отличительной особенностью данной модели. Кроме того, на базе рассчитанных электронных характеристик, реализовано графическое представление трехмерной структуры исследуемого вещества.

### Библиографические ссылки

1. Еремин И.Е., Сычева М.П. Альтернативный способ визуализации электронной структуры ионного кристалла // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2010. – № 3(18). – С. 73-80.
2. Эткинс П.В. Кванты: справочник концепций. – М.: Мир, 1977.
3. Еремин И.Е., Сычева М.П., Малышева А.А. Кибернетическое моделирование упругой электронной поляризации щелочных фторидов // Информатика и системы управления. – 2011. – № 1(27). – С. 87-96.
4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – М.: Мир, 1987.