



Электронное научное издание
«Ученые заметки ТОГУ»
2012, Том 3, № 2, С. 17 – 26

Свидетельство
Эл № ФС 77-39676 от 05.05.2010
<http://ejournal.khstu.ru/>
ejournal@khstu.ru

УДК 539.216.1

© 2012 г. **В. В. Романико,**

И. Е. Еремин, канд. физ.-мат. наук

(Амурский государственный университет, Благовещенск)

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Рассматривается системная модель упругой электронной поляризации, позволяющая эффективно рассчитывать диэлектрические спектры исследуемых кристаллов и визуализировать электронную конфигурацию элементарных ячеек. Приведены результаты расчетов частотных спектров, а также вытекающие на их основании геометрические модели электронной конфигурации ряда кристаллов.

Ключевые слова: нанотехнология, кристаллическая решетка, межъядерное расстояние, частотный диэлектрический спектр, электронная конфигурация.

V. V. Romaniko, I. E. Eremin

COMPUTER MODELLING OF ELECTRONIC STRUCTURE OF CRYSTAL LATTICES

The system model of elastic electronic polarisation allowing effectively to count dielectric spectra of investigated crystals and to visualise an electronic configuration of elementary cells is considered. Results of calculations of frequency spectra, and also geometrical models of an electronic configuration following on their basis of some crystals are resulted.

Keywords: nanotechnology, a crystal lattice, internuclear distance, a frequency dielectric spectrum, an electronic configuration.

Введение

Исследование физической природы наномира в условиях стремительного развития в сфере нанотехнологий является первостепенной задачей. При этом очевидно, что прогресс в данной области научных исследований невозможен без взаимной интеграции совокупности подходов и методов, характерных для ряда наук и технологий, ранее считавшихся независимыми, – информатики, электронной техники, атомной спектроскопии, физики и т.д.

В общем, нанотехнологию можно интерпретировать как набор методов, основанных на манипуляциях с отдельными атомами и молекулами, т.е. регулировании структуры и состава вещества в масштабах 1-100 нм. Вместе с тем возникает вопрос о визуализации таких объектов, геометрические размеры которых варьируются в указанном масштабе. Средства современной микроскопии, принцип работы которых основан на математической обработке первичной информации, получаемой экспериментальным путем, позволяют формировать высокоточные изображения атомно-молекулярных структур. Однако ни одно из подобных устройств не использует анализ частотных характеристик комплексной диэлектрической проницаемости вещества, достаточно полно характеризующих его электронную конфигурацию.

При этом не стоит забывать, что эффективность прогнозирования эксплуатационных параметров нанотехнологичных материалов зависит от адекватности математических выражений, описывающих изучаемые физические процессы.

В качестве объекта исследования была выбрана группа следующих кристаллов, а именно: CaF_2 (флюорит), MgF_2 (селлаит), MgO (периклаз) и Cu_2O (куприт).

Используемые математические модели

Поиск эффективных математических моделей, описывающих физические свойства подбираемых прототипов, а также прогноза степени их изменения в ходе использования, сопряжен с реализацией имитационного моделирования электронно-ядерной структуры вещества.

Визуализация электронной конфигурации конкретного кристалла сводится, как правило, к решению двух самостоятельных задач: во-первых, описанию расположенных узлов элементарной ячейки, т.е. определению пространственных координат атомных ядер каждой разновидности, во-вторых, формированию изображений их электронных оболочек.

Для решения первой из рассматриваемых задач могут быть использованы общие стереохимические соображения, позволяющие разрабатывать формулы расчета межъядерных расстояний (МЯР) в кристаллах. МЯР, с точки зрения необходимого набора исходных данных, позволяющих изучать поляризационные свойства кристаллов являются достаточно важной характеристикой. Они могут быть, с одной стороны, представлены данными реальных физических измерений [1], с другой стороны, величины МЯР могут быть косвенно определены на базе значений плотности и основных стереометрических параметров соответствующей кристаллической решетки.

Таким образом, совместное рассмотрение коэффициента компактности γ кристаллической решетки, характерной для конкретного двухкомпонентного кристалла, а также величины его молекулярной массы и табличного значения физической плотности ρ позволяет использовать для численного расчета значений межъядерных расстояний R следующие выражения [2]:

$$R = \sqrt[3]{\frac{\gamma}{N}}, N = \frac{\rho}{(m_1 v_1 + m_2 v_2) aem}, \quad (1)$$

где N – объемная концентрация формульных единиц кристалла; m_1 и m_2 – табличные атомные массы катиона и аниона; v_1 и v_2 – их натуральные коэффициенты в химической формуле вещества; aem – атомная единица массы.

При этом формирование геометрической модели атомного каркаса элементарных ячеек кристаллических структур заключается в следующем. Если принять позицию произвольного иона кристалла за начало трехмерной ортогональной системы отсчета, координаты частиц его ближайшего окружения, составляющих структуру рассматриваемого типа, могут быть выражены через величину межъядерного расстояния в его формульной единице.

Решение второй выделенной задачи, направленной на моделирование электронной конфигурации конкретных кристаллов, может использовать результаты оптимизации частотных характеристик упругой электронной поляризации, адекватных их наблюдаемым оптическим спектрам. Следует отметить, что упругая электронная поляризация занимает обособленное место среди всего разнообразия физических явлений, вызванных в диэлектрике действием внешнего электрического поля. Во-первых, она свойственна любым диэлектрическим материалам независимо от их структуры и агрегатного состояния. Во-вторых, процессы данного вида обладают наименьшим временем установления по сравнению со всеми другими типами поляризации, что позволяет явно выделить их вклад в общее поляризованное состояние образца.

В работах [3 – 5] было показано, что наиболее эффективное описание упругой электронной поляризации конденсированного диэлектрика, сформированное в рамках классической теории поляризации с использованием подходов и методов теории автоматизированного управления, имеет следующий вид:

$$\frac{d^2 \mu_k(t)}{dt^2} + 2\beta_k \frac{d\mu_k(t)}{dt} + \omega_{0k}^2 \mu_k(t) = \frac{2e^2}{m_e} E(t), k = \overline{1, K}$$

$$E(t) = E_0(t) - \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^K \mu_i(t) N_i, \quad (2)$$

где $\mu_k(t)$ – дипольные моменты, наведенные поляризацией орбиталей, заселенных электронными парами; β_k и ω_{0k} – коэффициенты затухания и частоты их собственных колебаний; e и m_e – заряд и масса электрона; $E_0(t)$ и $E(t)$ – напряженности внешнего и эффективного полей; ϵ_0 – электрическая постоянная; K – общее число разновидностей электронных орбиталей в исследуемом образце.

В свою очередь динамические параметры гармонических колебаний электронных пар могут быть определены по формулам:

$$\omega_{0k}^2 = \frac{Q_k e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r_k^3};$$

$$2\beta_k = \frac{\mu_0 e^2 \omega_{0k}^2}{3\pi c m_e}; \quad (3)$$

$$r_k = \frac{n_k^2 \hbar^2}{Q_k e^2 m_e}.$$

где Q_k – эффективный заряд атомного остатка, влияющий на каждую электронную орбиталь; r_k – радиус ее орбиты; m_0 – магнитная постоянная; c – скорость света в вакууме; n_k – главное квантовое число орбитали; \hbar – постоянная Планка.

Непосредственно на основании математической модели (2) вытекает выражение

комплексной диэлектрической проницаемости материала:

$$\varepsilon(j\omega) = 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \alpha_i(j\omega) N_i, \quad (4)$$

где $\alpha_i(j\omega)$ – комплексная поляризуемость частиц искомого материала.

Электронные структуры кристаллов фторидов

Фторид кальция CaF_2 (флюорит) представляет собой хрупкий кристалл окрашенный в различные цвета: жёлтый, зелёный, синий, голубой, красновато-розовый, фиолетовый, иногда фиолетово-чёрный; бесцветные кристаллы редки. Характерна зональность окраски. Обладает кубической структурой типа флюорита [6].

Справочные данные [6, 7], использованные для практического моделирования вещественной частотной характеристики комплексной диэлектрической проницаемости разбираемого материала, отражены в табл. 1.

Таблица 1

Кристалл CaF_2		Параметры катиона			Параметры аниона		
γ	ρ , кг/м ³	m_1 , а.е.м.	Z_1	конфигурация	m_2 , а.е.м.	Z_2	конфигурация
$3\sqrt{3}/16$	3180	40,08	20	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	18,998	9	1s ² **3s ² 3p ⁶

В свою очередь, массивы контрольных точек, необходимые для непосредственной оптимизации внешнего вида моделируемого спектра, отражающие длинноволновую зависимость показателя преломления исследуемого фторида, были заимствованы из работы [8].

Поскольку контрольные данные о частотной зависимости $\chi(\omega)$ разбираемого кристалла оказались недоступными, то, принимая во внимание фундаментальные предпосылки электронной теории Максвелла, расчет контрольного спектра проводился по упрощенной схеме типа $\varepsilon = n^2$. Кроме того, осуществлялся типовой переход от величины текущей длины волны λ к эквивалентному ей значению круговой частоты ω . Итоговые массивы используемых контрольных данных представлены в табл. 2.

Таблица 2

n	1,495	1,454	1,442	1,436	1,434	1,432
λ , 10 ⁻⁶ м	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700
$\varepsilon' = n^2$	2,235	2,1141	2,0794	2,0621	2,0564	2,0506
$\omega = 2\pi c/\lambda$, 10 ¹⁵ рад/с	1,26	1,296	1,306	1,312	1,314	1,315

Результаты имитационного моделирования оптимизированного спектра $\varepsilon'(\omega)$ рассматриваемого кубического оксида, имеющего место для значения σ^* , равного 0,51, показаны на рис. 1.

При этом визуальные картины электронной конфигурации исследуемого кристалла, непосредственно вытекающие из применяемых математических моделей, изображены на рис. 2.

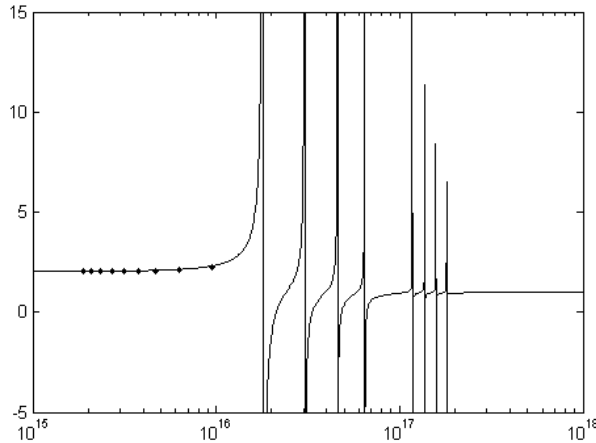


Рис. 1. Имитационный диэлектрический спектр флюорита CaF_2 ($\sigma^* = 0,51$)

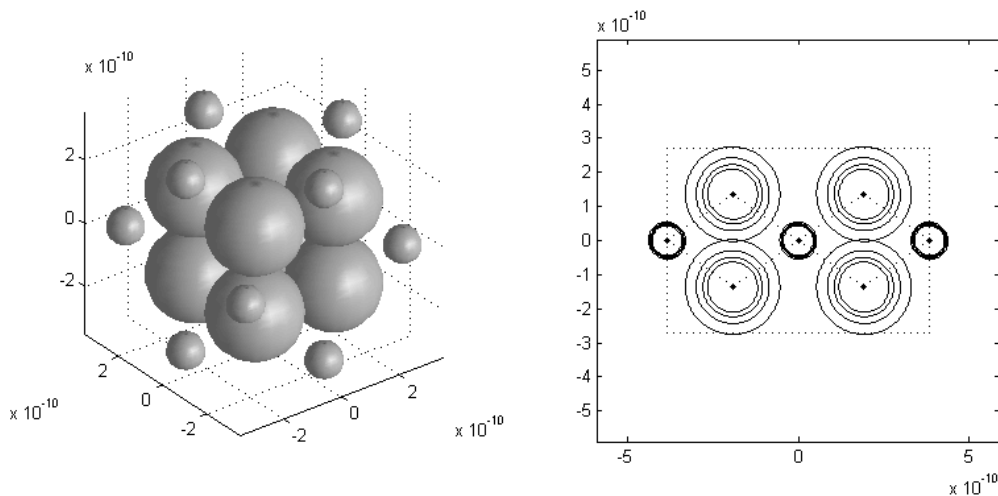


Рис. 2. Электронная конфигурация элементарной ячейки флюорита CaF_2 :
а) – основная диагональная плоскость; б) – трехмерная визуализация

Фторид магния MgF_2 (селлаит) представляет собой бесцветный кристалл, обладающий тетрагональной структурой типа рутила [6].

Справочные данные [6, 7], использованные для практического моделирования вещественной частотной характеристики комплексной диэлектрической проницаемости разбираемого материала, отражены в табл. 3.

Таблица 3

Кристалл MgF_2		Параметры катиона			Параметры аниона		
γ	ρ , кг/м ³	m_1 , а.е.м.	Z_1	конфигурация	m_2 , а.е.м.	Z_2	конфигурация
$\frac{\sqrt{2}}{(\sqrt{2} + 1)^2}$	3130	24,312	12	$1s^2 2s^2 2p^6$	18,998	9	$1s^{2*} 3s^2 3p^6$

В свою очередь, массивы контрольных точек, необходимые для непосредственной оптимизации внешнего вида моделируемого спектра, отражающие длинноволновую зависимость показателя преломления исследуемого фторида, были заимствованы из работы [8].

Поскольку контрольные данные о частотной зависимости $\chi(\omega)$ разбираемого кри-

сталла оказались недоступными, то, принимая во внимание фундаментальные предпосылки электронной теории Максвелла, расчет контрольного спектра проводился по упрощенной схеме типа $\varepsilon = n^2$. Кроме того, осуществлялся типовой переход от величины текущей длины волны λ к эквивалентному ей значению круговой частоты ω . Итоговые массивы используемых контрольных данных представлены в табл. 4.

Таблица 4

n	1,423	1,393	1,384	1,380	1,378	1,376
$\lambda, 10^{-6} \text{ м}$	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700
$\varepsilon' = n^2$	2,025	1,94	1,916	1,904	1,899	1,893
$\omega = 2\pi c/\lambda,$ 10^{15} рад/с	13,237	13,522	13,61	13,65	13,67	13,69

Результаты имитационного моделирования оптимизированного спектра $\varepsilon'(\omega)$ рассматриваемого кубического оксида, имеющего место для значения σ^* , равного 0,45, показаны на рис. 3.

При этом визуальные картины электронной конфигурации исследуемого кристалла, непосредственно вытекающие из применяемых математических моделей, изображены на рис. 4.

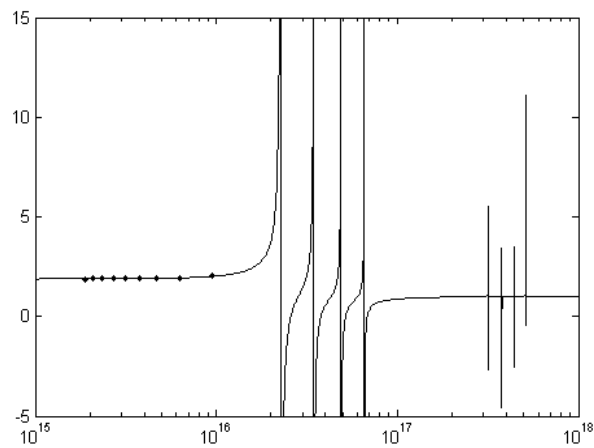


Рис. 3. Имитационный диэлектрический спектр селлаита MgF_2 ($\sigma^* = 0,45$)

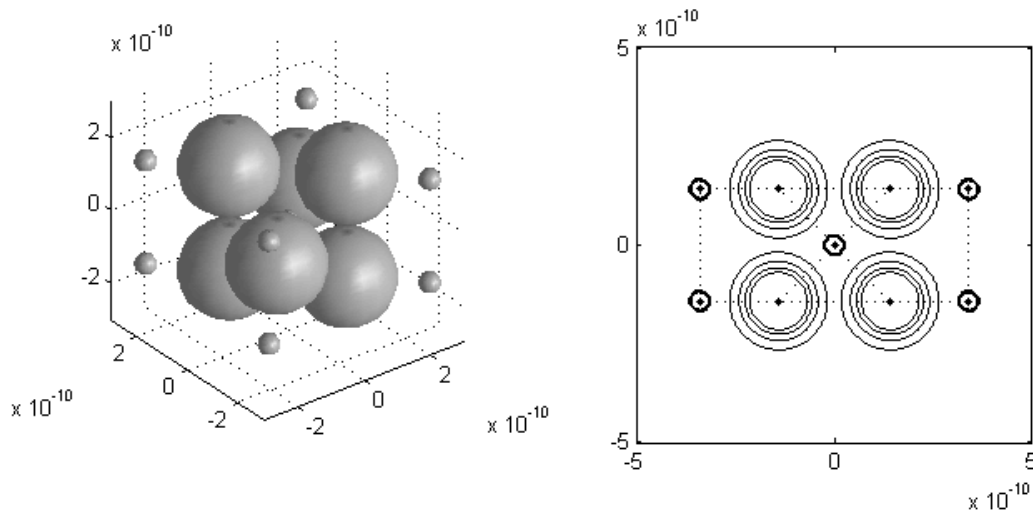


Рис. 4. Электронная конфигурация элементарной ячейки селлаита MgF_2 :
а) – основная диагональная плоскость; б) – трехмерная визуализация

Электронные структуры кристаллов оксидов

Оксид магния MgO (периклаз) представляет собой бесцветный кристалл, обладающий кубической структурой типа галита [6].

Справочные данные [6, 7], использованные для практического моделирования вещественной частотной характеристики комплексной диэлектрической проницаемости разбираемого материала, отражены в табл. 5.

Таблица 5

Кристалл <i>MgO</i>		Параметры катиона			Параметры аниона		
γ	ρ , кг/м ³	m_1 , а.е.м.	Z_1	конфигурация	m_2 , а.е.м.	Z_2	конфигурация
1/2	3580	24, 305	12	1s ² 2s ² 2p ⁶	15,9994	8	1s ² ***3s ² 3p ⁶

В свою очередь, массивы контрольных точек, необходимые для непосредственной оптимизации внешнего вида моделируемого спектра, отражающие длинноволновую зависимость показателя преломления исследуемого оксида, были заимствованы из работы [8].

Поскольку контрольные данные о частотной зависимости $\chi(\omega)$ разбираемого кристалла оказались недоступными, то, принимая во внимание фундаментальные предпосылки электронной теории Максвелла, расчет контрольного спектра проводился по упрощенной схеме типа $\varepsilon = n^2$. Кроме того, осуществлялся типовой переход от величины текущей длины волны λ к эквивалентному ей значению круговой частоты ω . Итоговые массивы используемых контрольных данных представлены в табл. 6.

Таблица 6

n	1,845	1,794	1,761	1,745	1,731	1,723
λ , 10 ⁻⁶ м	0,254	0,313	0,405	0,502	0,707	1,000
$\varepsilon' = n^2$	3,404	3,218	3,101	3,045	2,996	2,969
$\omega = 2\pi c/\lambda$, 10 ¹⁵ рад/с	7,416	6,018	4,651	3,752	2,664	1,884

Результаты имитационного моделирования оптимизированного спектра $\varepsilon'(\omega)$ рассматриваемого кубического оксида, имеющего место для значения σ^* , равного 0,430, показаны на рис. 5.

При этом визуальные картины электронной конфигурации исследуемого кристалла, непосредственно вытекающие из применяемых математических моделей, изображены на рис. 6.

Оксид меди Cu₂O (куприт) представляет собой кристалл красного или коричневого цвета, обладающий кубической структурой типа куприта [6].

Справочные данные [6, 7], использованные для практического моделирования вещественной частотной характеристики комплексной диэлектрической проницаемости разбираемого материала, отражены в табл. 7.

Таблица 7

Кристалл <i>Cu₂O</i>		Параметры катиона			Параметры аниона		
γ	ρ , кг/м ³	m_1 , а.е.м.	Z_1	конфигурация	m_2 , а.е.м.	Z_2	конфигурация
$3\sqrt{3}/8$	6000	63,546	29	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	15,9994	8	1s ² ***3s ² 3p ⁶

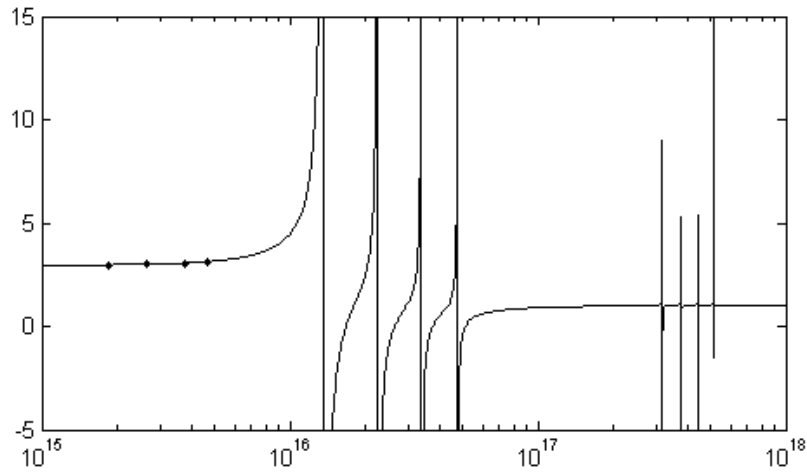


Рис. 5. Имитационный диэлектрический спектр периклаза MgO ($\sigma^* = 0,43$)

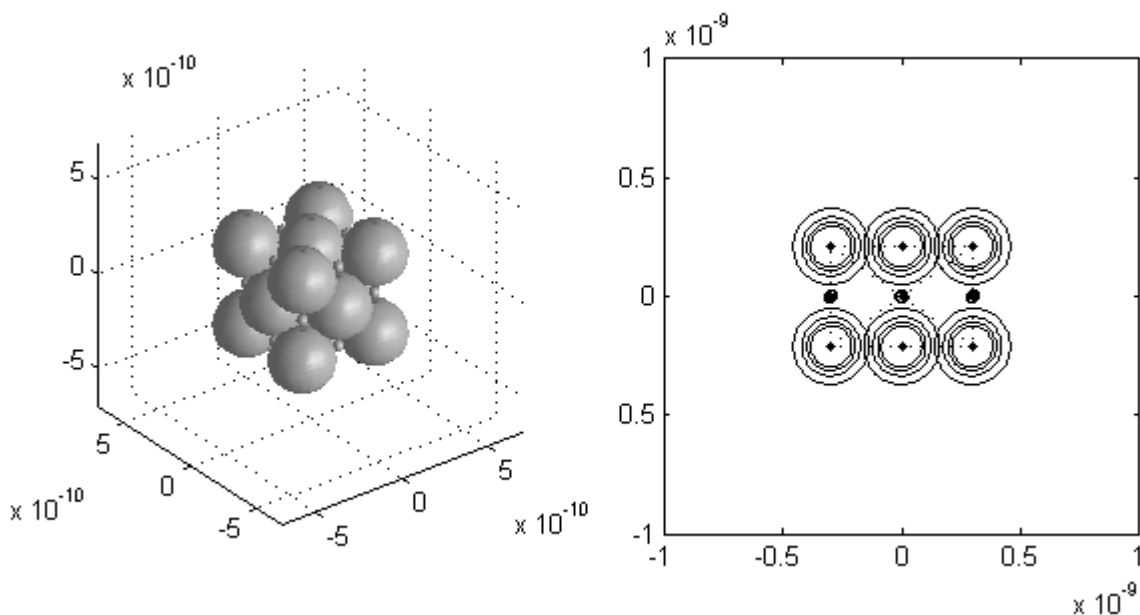


Рис. 6. Электронная конфигурация элементарной ячейки периклаза MgO :
а) – основная диагональная плоскость; б) – трехмерная визуализация

В свою очередь, массивы контрольных точек, необходимые для непосредственной оптимизации внешнего вида моделируемого спектра, отражающие длинноволновую зависимость показателя преломления исследуемого оксида, были заимствованы из работы [8]. Поскольку контрольные данные о частотной зависимости $\chi(\omega)$ разбираемого кристалла оказались недоступными, то, принимая во внимание фундаментальные предпосылки электронной теории Максвелла, расчет контрольного спектра проводился по упрощенной схеме типа $\varepsilon = n^2$. Кроме того, осуществлялся типовой переход от величины текущей длины волны λ к эквивалентному ей значению круговой частоты ω . Итоговые массивы используемых контрольных данных представлены в табл. 8.

Таблица 8

n	3,063	2,931	2,795	2,676	2,601
$\lambda, 10^{-6} \text{ м}$	0,577	0,636	0,729	0,827	0,992
$\varepsilon' = n^2$	9,382	8,591	7,812	7,161	6,765
$\omega = 2\pi c/\lambda, 10^{15} \text{ рад/с}$	3,265	2,962	2,584	2,278	1,899

Результаты имитационного моделирования оптимизированного спектра $\varepsilon'(\omega)$ рассматриваемого кубического оксида, имеющего место для значения σ^* , равного 0,600, показаны на рис. 7.

При этом визуальные картины электронной конфигурации исследуемого кристалла, непосредственно вытекающие из применяемых математических моделей, изображены на рис. 8.

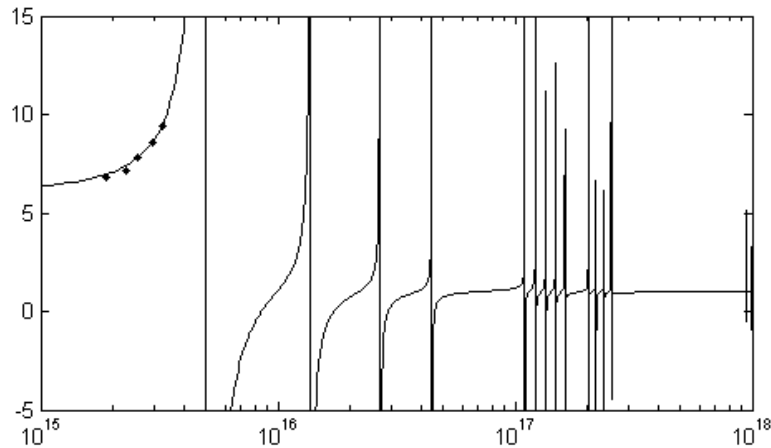


Рис. 7. Имитационный диэлектрический спектр куприта $G\text{u}_2\text{O}$ ($\sigma^* = 0,600$)

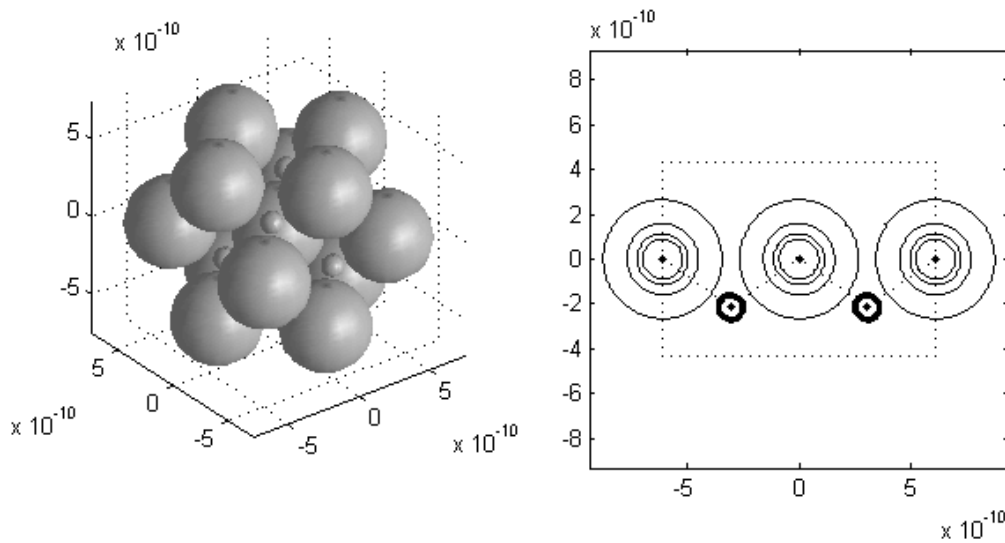


Рис. 8. Электронная конфигурация элементарной ячейки куприта $G\text{u}_2\text{O}$:
а) – основная диагональная плоскость; б) – трехмерная визуализация

Заключение

Представленные результаты позволяют констатировать, что предлагаемая математическая модель позволяет эффективно описывать диэлектрические свойства исследуемых материалов, а также их электронную конфигурацию. Сгенерированные электронные конфигурации всех рассмотренных кристаллов оказались весьма близкими к общепринятой трактовке, характерной для них ионной химической связи.

Список литературы

- [1] Электронные процессы в ионных кристаллах / Н. Мотт, Р. Герни. – М.: ИИЛ, 1950.
- [2] Костюков Н.С., Еремин И.Е., Коваленко Е.А. Геометрическая методика определения межъядерных расстояний в ионных кристаллах кубической сингонии // Вестник Амурского государственного университета. – 2003. – Вып. 21. – С. 7-8.
- [3] Костюков Н.С., Еремин И.Е., Оверчук В.А. Системная модель упругой электронной поляризации кристалла фторида лития // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С.33-38.
- [4] 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.
- [5] Упругая электронная поляризации конденсированных диэлектриков / И.Е. Еремин, В.В.Еремина, Н.С. Костюков, В.Г. Моисеенко // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 432, №5. – С.612-615.
- [6] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – Т. 1. – М.: Мир, 1987.
- [7] Свойства неорганических соединений: Справочник / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев. – Л.: Химия, 1983.
- [8] Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. – Л.: Химия, 1984.

Статья представлена к публикации членом редколлегии Е. Л. Ереминым

E-mail:

Романико Вероника Владимировна – veronica_may1989@mail.ru

Еремин Илья Евгеньевич – marinecops@mail.ru