



УДК 538.915

© 2007 г. **И.Е. Еремин**, канд. физ.-мат. наук,  
**С.А. Цаплина**

(Амурский государственный университет, Благовещенск)

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА**

Рассматривается имитационное моделирование электронных характеристик кристаллических фторидов. Выявлена зависимость величины экранирующих вкладов оптических электронов аниона фтора от разновидности связанного с ним катиона щелочного или щелочноземельного металла в двухатомном химическом соединении.

### **Введение**

Физика твердого тела (физика конденсированного состояния) выделилась в самостоятельное научное направление около ста лет тому назад, иными словами, с исторической точки зрения, она является относительно молодой наукой. При этом неослабевающий интерес у исследователей данного профиля вызывали, и продолжают вызывать теоретические трактовки фундаментальных принципов строения кристаллов, а также гипотетические обоснования их физико-химических свойств. В свою очередь, наиболее изученными являются ионные кристаллы – однородные твердые тела, ограниченные плоскими гранями, химическая связь между частицами которых носит явно выраженный гетерополярный характер [1].

Отметим, что математические модели физических процессов, базирующиеся на классических понятиях физики конденсированного состояния, в том числе и обусловленных взаимодействием вещества с приложенным электромагнитным полем, с одной стороны, подвергаются вполне обоснованной критике, связанной с их примитивизмом, с другой стороны, именно «грубость» таких трактовок принципиально обеспечивает практическую реализуемость возможности имитационного моделирования физических характеристик конкретных кристаллических образцов [2].

Кроме того, исследования последних лет показали, что явное указание в исходных математических описаниях любых физических систем сколь угодно малых обратных связей коренным образом изменяет вид их результирующих выходных характеристик. Данное обстоятельство легло в

основу нового научного направления, называемого кибернетической физикой [3]. Использование подобной идеологии позволяет существенно расширить область применения классических моделей, характерных в том числе и для физики твердого тела, несмотря на то, что их потенциал в настоящее время считается практически исчерпанным.

### Моделирование оптических спектров

В настоящее время существует целый набор методик, предназначенных для дефиниции атомно-молекулярной структуры вещества, которые базируются на использовании экспериментальных данных, полученных различными способами. Остановимся на оптических методах, основывающихся на исследовании спектров преломления и поглощения светового излучения материалов. В этом случае имитационное моделирование оптических спектров ионных кристаллов может рассматриваться в качестве функциональной подсистемы их электронных свойств. Выбор упругой электронной поляризации кристаллических соединений фтора со щелочными и щелочноземельными металлами в качестве объекта проводимого исследования обусловлен полнотой исходных данных, а также наличием необходимых контрольных точек.

В работах [4, 5] было показано, что математическая модель упругой электронной поляризации двухатомного ионного кристалла, построенная на базе классической (квантово-механической) трактовки конфигурации электронных облаков ионов, представляющих их в виде системы сферических орбиталей, может выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \mathbf{m}_l(t)}{dt^2} + 2b_l \frac{d\mathbf{m}_l(t)}{dt} + w_{0l}^2 \mathbf{m}_l(t) &= \frac{2e^2}{m_e} E(t) \quad l = \overline{1, L}; \\ \frac{d^2 \mathbf{m}_f(t)}{dt^2} + 2b_f \frac{d\mathbf{m}_f(t)}{dt} + w_{0f}^2 \mathbf{m}_f(t) &= \frac{2e^2}{m_e} E(t), \quad f = \overline{L+1, L+F}; \\ E(t) &= E_0(t) - \frac{2}{3e_0} \sum_{i=1}^{L+F} \mathbf{m}_i(t) N_i, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\mathbf{m}_l(t)$  и  $\mathbf{m}_f(t)$  – функции, описывающие изменения дипольных моментов всех электронных пар соответственно положительного и отрицательного ионов;  $L$  и  $F$  – количества электронных пар в конфигурации каждого из ионов;  $b_l$ ,  $b_f$  и  $w_{0l}$ ,  $w_{0f}$  – коэффициенты затухания и частоты их собственных колебаний;  $e$  и  $m_e$  – заряд и масса электрона;  $E_0(t)$  и  $E(t)$  – функции напряженности внешнего и эффективного полей;  $N_i$  – концентрации ионов.

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

$$w_{0k}^2 = \frac{Q_k e}{4\pi e_0 m_e r_k^3}; \quad 2b_k = \frac{m_0 e^2 w_{0k}^2}{6\pi c m_e}, \quad k = \overline{1, L+F}, \quad (2)$$

где  $Q_k$  – эффективный заряд атомного остатка, влияющий на конкретную электронную пару;  $r_k$  – радиус ее сферической орбиты;  $\epsilon_0$  и  $m_0$  – диэлектрическая и магнитная постоянные;  $c$  – скорость света в вакууме. Для определения радиусов электронных орбиталей можно использовать выражения, опирающиеся на уравнении первого Боровского радиуса:

$$r_k = \frac{n_k^2 \hbar^2}{Q_k e m_e}, \quad k = \overline{1, L+F}, \quad (3)$$

где  $n_k$  – главные квантовые числа разбираемых электронных пар;  $\hbar$  – постоянная Планка. В рамках предлагаемой вычислительной методики единственным параметром, требующим дополнительного рассмотрения, оказывается значение эффективного заряда, который для всех электронов катионов и внутренних электронов анионов может быть рассчитан по методу Слейтера, а для оставшихся разновидностей частиц, т.е. оптических электронов иона фтора, – по формулам:

$$\begin{aligned} Q_{L+F-3} &= (9 - 2 \cdot 1,00 - 1 \cdot S) \cdot e; \\ Q_{L+F-2} &= (9 - 2 \cdot 1,00 - 3 \cdot S) \cdot e; \\ Q_{L+F-1} &= (9 - 2 \cdot 1,00 - 5 \cdot S) \cdot e; \\ Q_{L+F} &= (9 - 2 \cdot 1,00 - 7 \cdot S) \cdot e, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $S$  – оптимизированная величина экранирующих вкладов рассматриваемых электронов, отличающаяся от типовых значений Слейтера и подбираемая методом сканирования.

Таким образом, спектр оптического показателя преломления двухатомного кристаллического соединения иона фтора может быть рассчитан с помощью следующих уравнений [6]:

$$\begin{aligned} a'_k(w) &= 2e^2/m_e \frac{w_{0k}^2 - w^2}{(w_{0k}^2 - w^2)^2 + (2b_k w)^2}, \quad k = \overline{1, L+F}; \\ a''_k(w) &= 2e^2/m_e \frac{2b_k w}{(w_{0k}^2 - w^2)^2 + (2b_k w)^2}, \quad k = \overline{1, L+F}; \\ e'(w) &= 1 + \frac{2}{3e_0} \sum_{i=1}^{L+F} a'_i(w) N_i; \quad e''(w) = \frac{2}{3e_0} \sum_{i=1}^{L+F} a''_i(w) N_i; \\ n(w) &= \sqrt{\frac{|e'(w)| + \sqrt{e'^2(w) + e''^2(w)}}{2}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $a'_k(w)$  и  $a''_k(w)$  – вещественные и мнимые частотные характеристики комплексных поляризуемостей электронных пар;  $e'(w)$  и  $e''(w)$  – вещественная и мнимая частотные характеристики комплексной диэлектрической проницаемости кристалла;  $n(w)$  – частотная зависимость его оптического показателя преломления.

Результаты имитационного моделирования длинноволновой зависимости оптического показателя преломления кристалла фторида лития  $LiF$  представлены на рис. 1, где точечный массив соответствует контрольным данным [7], отражающим физические измерения моделируемой характеристики.

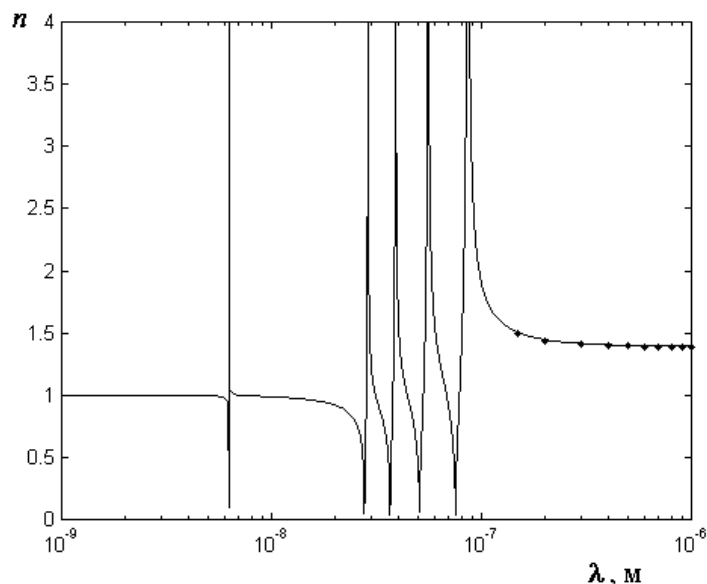


Рис. 1. Оптический спектр кристалла  $LiF$ .

Как видно на приведенном графике, оптимизация значений экранирующих вкладов внешних электронов иона фтора позволяет получить оптический спектр материала, практически адекватный его реально наблюдаемым свойствам. Наборы исходных данных, необходимых для аналогичного рассмотрения всей совокупности разбираемых кристаллических образцов, отражены в табл. 1, а итоги моделирования их оптических спектров приведены на рис. 2.

Таблица 1.

Исходные данные

Общие сведения о кристаллах					Электронная структура		
Название	Формула	$r$ , кг/м <sup>3</sup>	$R$ , Å	$e_{\infty}$	$L$	$F$	$S$
Фторид лития	$LiF$	2630	2,07	1,92	1	5	0,46
Фторид натрия	$NaF$	2790	2,31	1,74	5		0,49
Селлаит	$MgF_2$	3130	2,00	1,91	9		0,45
Фторид калия	$KF$	2480	2,66	1,85			0,57
Флюорит	$CaF_2$	3180	2,36	1,99	18		0,51
Фторид рубидия	$RbF$	3560	2,82	1,93			0,60
Фторид стронция	$SrF_2$	4240	2,50	2,08			0,54

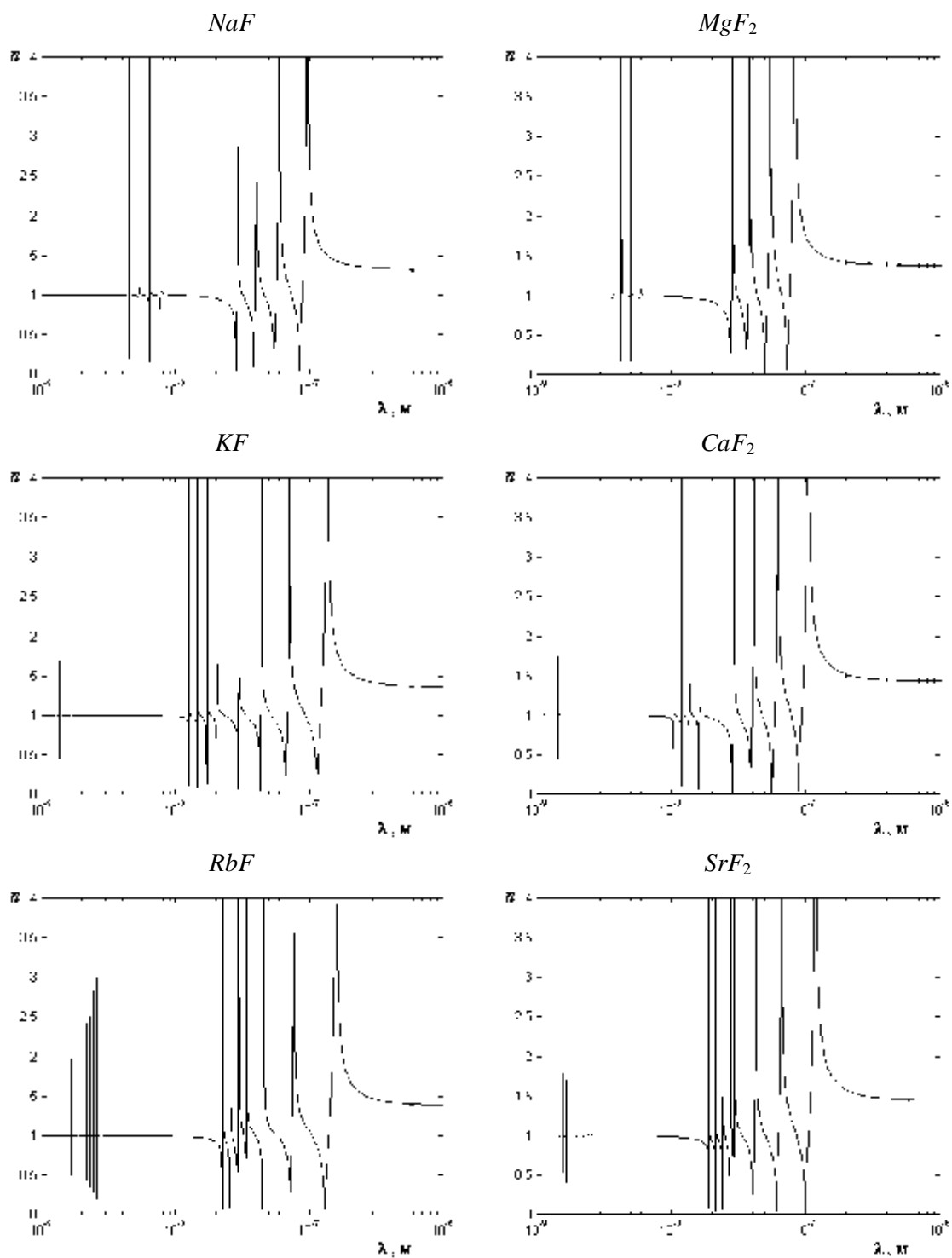


Рис. 2. Оптические спектры кристаллических соединений фтора.

Анализ полученных результатов позволяет прийти к выводу, что описанная вычислительная методика дает возможность адекватно моделировать оптические спектры ионных кристаллов, исходя из единых теоретических позиций, т.е. оказывается достаточно универсальной.

## Визуализация электронно-ядерной структуры

Очевидно, что любое физическое свойство материала обуславливается его строением на микроуровне. При этом построение визуальной модели электронной конфигурации конкретного кристалла будет сводиться к решению двух независимых подзадач. Во-первых, определению пространственных координат атомных ядер каждой разновидности, т.е. положений узлов элементарной ячейки, выполняемому на основании стереометрических параметров кристаллической решетки. Во-вторых, формированию изображений электронных оболочек.

Известно, что элементарная ячейка рассматриваемых разновидностей кристаллических фторидов, образованных соединением фтора со щелочными металлами –  $LiF$ ,  $NaF$ ,  $KF$  и  $RbF$ , является кубической и относится к ее гранецентрированной разновидности типа  $NaCl$ . В свою очередь кристалл  $MgF_2$  обладает решеткой типа рутила, а кристаллы  $CaF_2$  и  $SrF_2$  – решеткой типа флюорита. Таким образом, приняв позицию произвольного положительного иона за начало трехмерной прямоугольной системы отсчета, координаты частиц его ближайшего окружения, составляющих структуру рассматриваемого типа, могут быть выражены через величину межъядерного расстояния  $R$  в его формульной единице, т.е. решение первой из упомянутых во введении подзадач можно считать полученным.

Рассматривая методы решения второй подзадачи, необходимо иметь в виду тот факт, что в настоящее время в той или иной степени используется целый ряд существенно отличающихся друг от друга теоретических трактовок, выявляющих геометрические аспекты конфигурации электронного строения частиц. С одной стороны, исторически первыми возникли грубые схемы, отражающие только граничные условия возможного расположения электронов. Например, классическая модель, основанная на представлении внешних (оптических) оболочек атомов или ионов в качестве полых сфер, заселенных определенным количеством электронов, и квантово-механическая модель Бора, трактующая электронные конфигурации частиц как совокупности соответствующего числа круговых орбиталей. С другой стороны, существует современная квантовая модель, которая общепринято полагается полностью адекватной рассматриваемому физическому явлению и описывается уравнением Шредингера, учитывающим главные квантовые числа орбиталей электронных оболочек, спиновые моменты электронов, а также их конкретные положения в каждый текущий момент времени. Однако, принимая во внимание практическую реализацию имитационной схемы электронно-ядерного строения ионного кристалла, можно прийти к выводу, что именно «грубые» классические модели оказываются наиболее приемлемыми с точки зрения возможности получения конечного результата.

В работе [5] показано, что использование расчетных данных о величинах радиусов электронных орбиталей, полученных при моделировании оптимизированных оптических спектров кристаллов, позволяет визуализировать электронную конфигурацию их ионов, основанную на рассмотрении каждой электронной пары в отдельности. При этом могут быть раскрыты как внутренняя структура электронно-ядерного строения вещества (рис. 3), так и трехмерная картина элементарной ячейки (рис. 4).

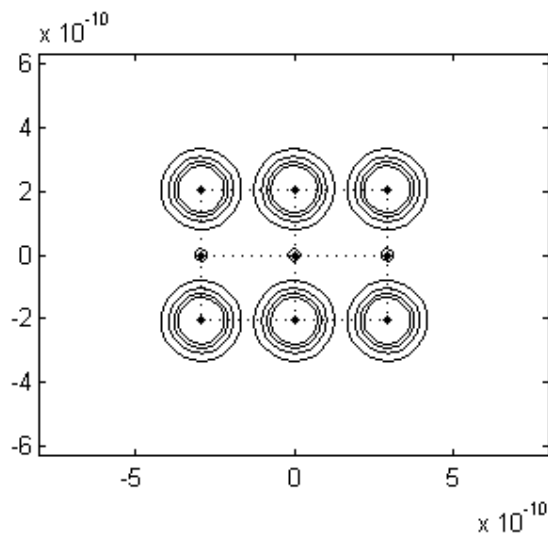


Рис. 3. Внутренняя структура элементарной ячейки кристалла *LiF*.

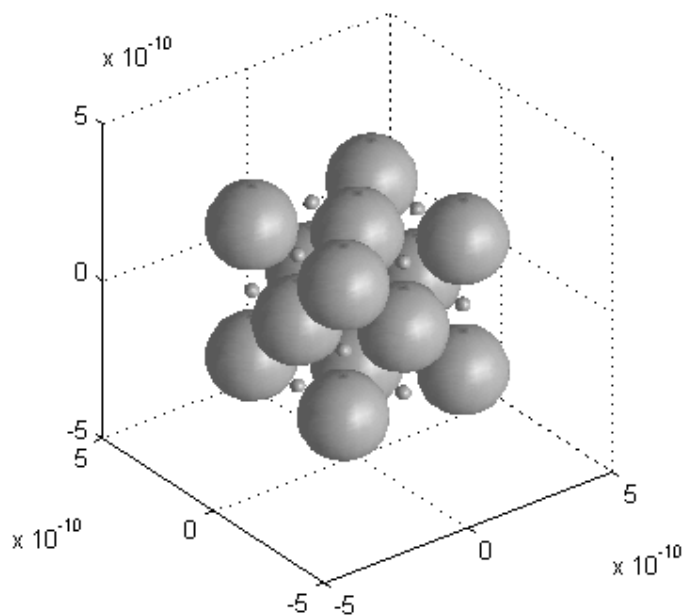


Рис. 4. Трехмерная модель элементарной ячейки кристалла *LiF*.

Результаты моделирования внутренних структур элементарных ячеек рассматриваемых кристаллов приведены на рис. 5.

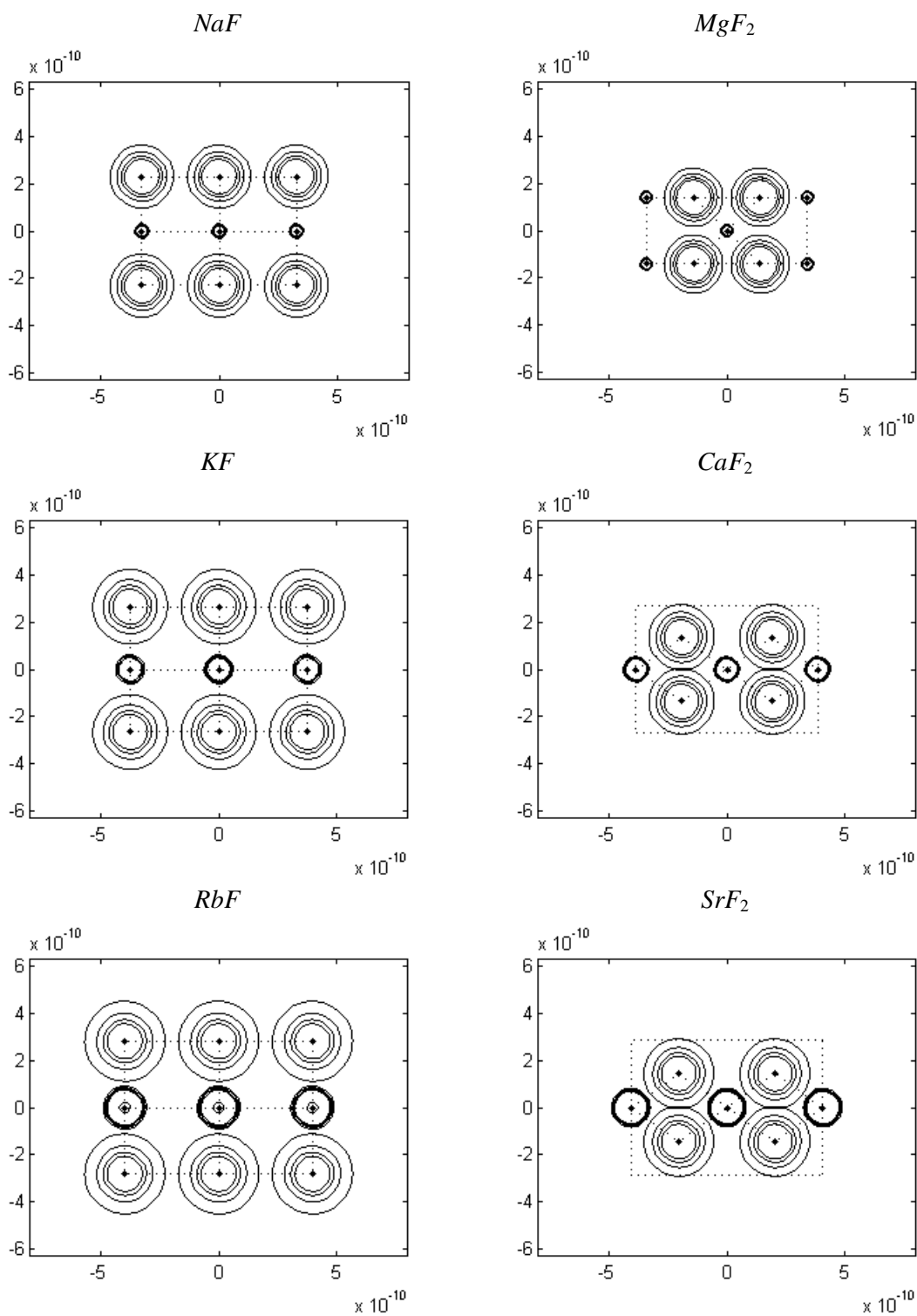


Рис. 5. Внутренние структуры элементарных ячеек кристаллических соединений фтора.

Результаты визуализации трехмерных моделей элементарных ячеек рассматриваемых кристаллов приведены на рис. 6.



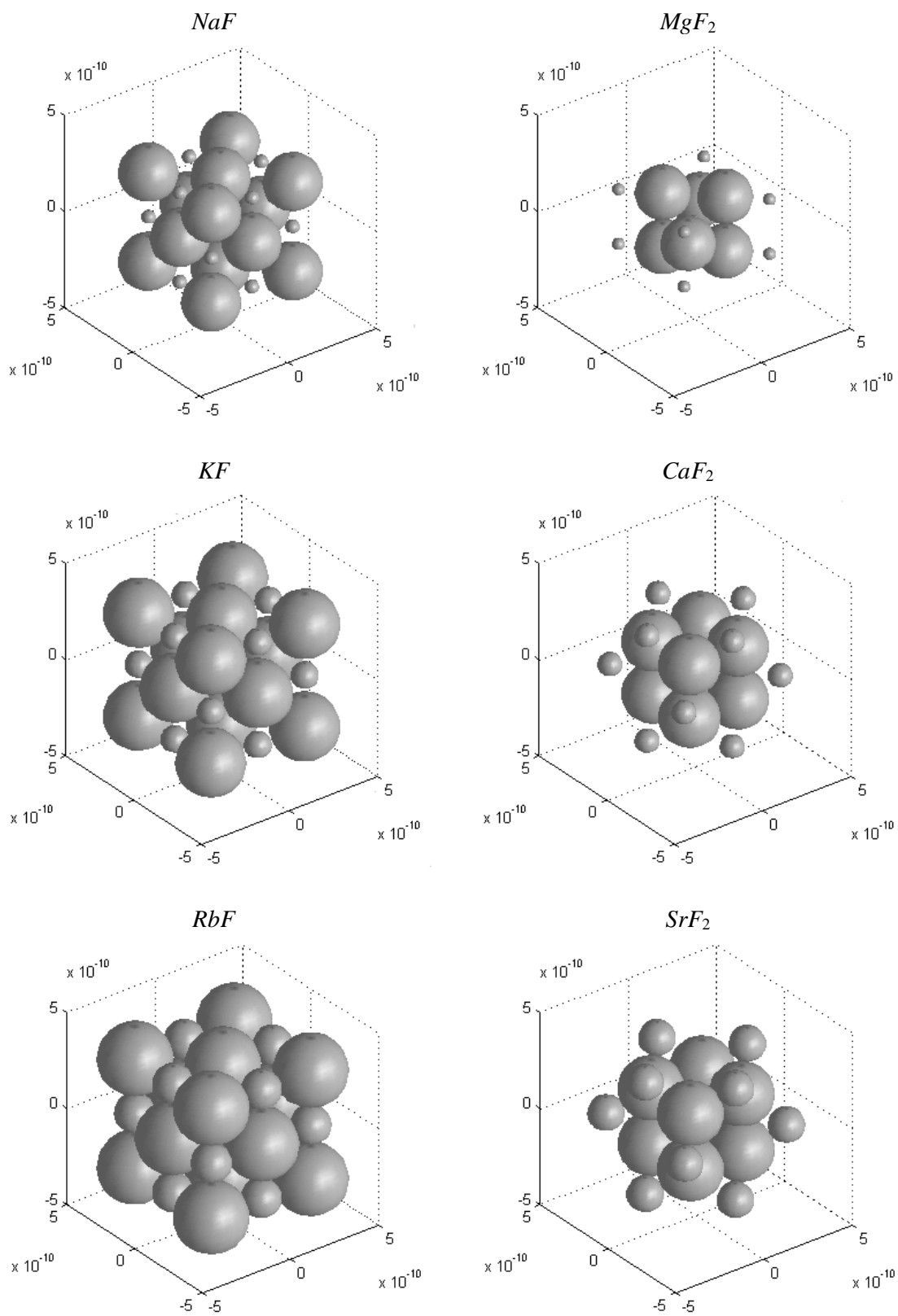


Рис. 6. Трехмерные модели элементарных ячеек кристаллических соединений фтора.

Описанная часть проведенного исследования позволяет сформулировать следующие выводы. Во-первых, квантово-механическая модель электронной конфигурации оптических оболочек ионов по Бору, несмотря на свою относительную примитивность по сравнению с квантовой моделью Шредингера, является вполне подходящей с точки зрения схематичной визуализации электронно-ядерного строения решеток ионных кристаллов. Во-вторых, системная модель упругой электронной поляризации диэлектрика вида (1) позволяет получить достаточно обоснованные визуальные модели электронно-ядерного строения решеток ионных кристаллов, которые отличаются от традиционных трактовок их плотнейших упаковок. В-третьих, визуальные модели электронно-ядерного строения вещества могут рассматриваться в качестве дополнительной характеристики процессов его упругой электронной поляризации.

### **Закономерность изменения значений величины $S$**

Оценивая оптические спектры рассматриваемых кристаллических соединений фтора, представленные в первом разделе настоящей работы, можно отметить то обстоятельство, что существенное влияние на величину установившегося значения оптического показателя преломления светового потока этими материалами оказывает упругая электронная поляризуемость иона фтора. При этом в рамках излагаемой математической модели разбираемого физического явления имеет место наличие различных значений экранирующих вкладов оптических электронов фтора. Классификация изменений оптимизированных величин  $S$ , проведенная на базе периодической системы химических элементов, отражена в табл. 2.

Анализируя закономерность изменения значений экранирующих вкладов оптических электронов аниона фтора в зависимости от вида соединенного с ним катиона, можно прийти к выводу, что она аналогична периодической зависимости свойств химических элементов. Действительно, с ростом номера периода таблицы Менделеева в пределах одной и той же группы наблюдается увеличение величины  $S$ , а при росте номера группы в пределах одного и того же ряда – ее уменьшение.

Кроме того, значения экранирующих вкладов оптических электронов аниона находятся в явной зависимости от величины параметра кристаллической решетки: с увеличением межъядерного расстояния отмечается рост величины  $S$ .

Обнаруженные обстоятельства хорошо согласуются с традиционными объяснениями эффекта экранизации зарядов атомных остатков, имеющего место при рассмотрении электронной конфигурации частиц, а также эффекта перераспределения зарядов ионов в случае исследования механизмов формирования кристаллов.

Таблица 2.

Закономерность изменения величины  $S$ 

Периоды	Ряды	Группы элементов							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	I								
2	II	<sup>3</sup> Li <b>0,46</b> $R = 2,02 \text{ \AA}$						<sup>9</sup> F	
3	III	<sup>11</sup> Na <b>0,49</b> $R = 2,31 \text{ \AA}$	<sup>12</sup> Mg <b>0,45</b> $R = 2,00 \text{ \AA}$						
4	IV	<sup>19</sup> K <b>0,57</b> $R = 2,66 \text{ \AA}$	<sup>20</sup> Ca <b>0,51</b> $R = 2,36 \text{ \AA}$						
	V								
5	VI	<sup>37</sup> Rb <b>0,60</b> $R = 2,82 \text{ \AA}$	<sup>38</sup> Sr <b>0,54</b> $R = 2,50 \text{ \AA}$						
	VII								
6	VIII								
	IX								
7	X								

Отметим, что выявление периодической закономерности изменения экранирующих вкладов оптических электронов отрицательного иона от вида окружающих его положительных ионов может рассматриваться как косвенное доказательство высокой степени адекватности предлагаемой математической модели электронной поляризации ионных кристаллов.

### Заключение

Изложенные теоретические модели упругой электронной поляризации кристаллического образца, несмотря на их максимальную приближенность к соответствующим классическим трактовкам, позволяют выполнять имитационное моделирование поляризационных характеристик диэлектрика, которые оказываются практически адекватными его реально наблюдаемым свойствам. Описанная вычислительная методика является детально проработанной и достаточно универсальной. Поэтому, с одной стороны, она может быть использована на прикладном (инженерном) уровне, – например, для решения задач прогнозирования эксплуатационных характеристик композиционных диэлектриков с заданным химическим составом; с другой стороны, она представляет собой вполне надежную научно-



исследовательскую технологию, позволяющую расширить знания о механизмах вынужденной электрической поляризации ионных кристаллов, а также их электронно-ядерном строении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ванье Г.* Природа твердых тел. // Сер. «Над чем думают физики». – Вып. 7. Физика твердого тела. Атомная структура твердых тел. – М.: Наука, 1972. – С. 3-15.
2. *Советов Б.Я., Яковлев С.А.* Моделирование систем. – М.: Высш. школа, 2001.
3. *Фрадков А.Л.* Кибернетическая физика: Принципы и примеры. – СПб.: Наука, 2003.
4. *Костюков Н.С., Еремин И.Е., Оверчук В.А.* Системная модель упругой электронной поляризации кристалла фторида лития // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 33-38.
5. *Еремин И.Е., Цаплина С.А.* Моделирование характеристик упругой электронной поляризации флюорита. I. // Информатика и системы управления. – 2006. – № 2 (12). – С. 7-16.
6. *Еремин И.Е., Еремина В.В.* Моделирование поляризационных свойств конденсированных диэлектрических сред // Информатика и системы управления. – 2005. – №1(9). – С. 41-55.
7. *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 А.Д. Плутенко.*

УДК 621.315

© 2007 г. **В.В. Еремина**, канд. физ.-мат. наук  
(Амурский государственный университет, Благовещенск)

### **СИСТЕМАТИЗАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ УПРУГИХ ВИДОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВОДЫ. II**

Рассматривается возможность построения аналитического описания совокупной картины процессов упругой поляризации молекулы воды, позволяющего моделировать имитационные спектры, практически адекватные их физическим аналогам. Во второй части работы приведены наиболее эффективные математические модели рассматриваемых процессов, а также предложена модифицированная трактовка их соответствия физически наблюдаемым резонансным режимам.

#### **Введение**

Приступая к рассмотрению наиболее эффективных моделей упругих видов поляризации молекулы воды, необходимо в очередной раз отметить,