

ВОССОЗДАНИЕ КОНФИГУРАЦИЙ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ НА ОСНОВЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Математические задачи компьютерной томографии / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин, А.А. Тимонов. – М.: Наука, 1988. – 158 с.
2. Залманзон, Л.А. Преобразования Фурье, Уолша, Хаара и их применение в управлении, связи и других областях. – М.: Наука, 1989. – 496 с.
3. Гуляев, П.Ю. Виновский критерий выбора параметров редукции температурного распределения частиц по их суммарному тепловому спектру / П.Ю. Гуляев, В.И. Иордан, И.П. Гуляев, А.А. Соловьев // Изв. вузов. Физика.-2008.– Т. 51, № 9-3. – С. 69 – 76.
4. Гуляев, П.Ю. Оптико-электронная система диагностики двухфазных потоков динамическим методом счета частиц / П.Ю. Гуляев, В.И. Иордан, И.П. Гуляев, А.А. Соловьев // Изв. вузов. Физика.– 2008. – Т. 51, № 9-3. – С. 79 – 87.
5. Гуляев, П.Ю. Моделирование технологических процессов плазменного напыления покрытий наноразмерной толщины/ П.Ю. Гуляев, И.П. Гуляев // Системы управления и информационные технологии.- 2009, № 1.1 (35). – С.144-148.
6. Гуляев, П.Ю. Физические принципы диагностики в технологиях плазменного напыления / П.Ю. Гуляев, А.В. Долматов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук.- 2009.- т. 11, №5(2).- С. 382-385

Д.т.н., профессор Гуляев П.Ю., к.т.н., доцент Долматов А.В., тел. 8-963-492-48-46, - gulyaev1954@mail.ru, Югорский государственный университет; д.ф.-м.н., профессор Попов В.А., д.ф.-м.н., профессор Леонов Г.Н., тел. (3852) 29-08-62 Алтайский государственный технический университет

УДК 539.183.5

ВОССОЗДАНИЕ КОНФИГУРАЦИЙ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ НА ОСНОВЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

М.А. Баранов

Представление радиального распределения электронной плотности атома вполне определённой асимптотической функцией с максимумом допускает получение точного аналитического вида потенциала межатомного взаимодействия. Данное обстоятельство оказывается принципиальным как в определении параметров электронных распределений, так и в последующем прогнозировании свойств веществ сложного химического состава.

Ключевые слова: атом, электронная оболочка, потенциал, взаимодействие, химический состав

Введение

Бесконечное разнообразие свойств веществ образованных атомами сравнительно небольшого числа элементов обусловлено, в конечном счёте, законами межатомного взаимодействия, которые, в свою очередь, определяются конфигурациями электронных оболочек атомов. Знание законов взаимодействия атомов произвольного сорта в различных веществах позволяет существенно сократить поиск и создание веществ с заданным набором физико-механических свойств. Наиболее часто применяемый для этого полуэмпирический подход подразумевает задание потенциальной функции из соображений «здравого смысла» и определение её параметров исходя из экспериментальных данных о свойствах тех или иных веществ. Фактические возможности полуэмпирического подхода ограничены хотя бы потому, что построенные таким образом потенциалы оказываются приспособленными для описания взаимодействий атомов только в данном, уже исследованном веществе. При этом начальная цель –

прогнозирования и программирования свойств ранее неизвестных веществ не достигается. Количественное же описание «из первых принципов» может быть проведено лишь для «правильных» структур – изолированных атомов, идеальных кристаллов, простейших молекул.

В этой связи имеет смысл аппроксимировать не потенциальные функции, а функции распределения электронной плотности сопутствующей каждому атому. При этом не обойтись без упрощающих предположений, которые бы, с одной стороны, позволили произвести необходимые расчёты, а с другой – были бы способны обеспечить достаточную адекватность.

Описание модели

Из классических знаний об атоме нам понадобится лишь то, что он представляет собой ядро, окружённое электронными оболочками. Распределение электронов в атоме представим состоящим из двух сферически симметричных недеформируемых оболочек – внутренней и внешней. В силу их сфериче-

РАЗДЕЛ I. ТРУДЫ УЧЕНЫХ АЛТАЙСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ской симметрии взаимодействия между атомами оказываются парными и центральными, то есть такими, когда вращающие моменты, действующие со стороны каждого атома на соседний равны нулю. Очевидно, что соотношения Коши для кубических кристаллов при таком подходе будут выполняться, что, безусловно, уменьшает степень адекватности. Для атома n -го номера химического элемента распределение электронной плотности внешней оболочки представим в виде функции, достигающей максимума на некотором расстоянии R_m от ядра и нормированной на заряд q

$$\rho_e(r) = \frac{q \cdot \alpha}{4(\sqrt{\pi})^3 R_m r} [\exp(-\alpha^2 (R_m - r)^2) - \exp(-\alpha^2 (R_m + r)^2)] \quad (1)$$

а плотность внутренней – в виде функции Гаусса

$$\rho_i(r) = (n - q) \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \exp(-\beta^2 r^2), \quad (2)$$

нормированной на заряд $(n - q)$, выраженный в элементарных зарядах. Таким образом, параметрами электронного распределения в атоме являются n , q , R_m , α , β . Основным вкладом в потенциальную энергию пары атомов, расположенных на расстоянии R друг от друга является электростатическая энергия взаимодействия их ядер и электронных оболочек. Пусть, для определённости, атомы сортов 1 и 2 расположены на расстоянии R друг от друга. Обозначим через $\Phi_{i1}(r_1)$, $\Phi_{i2}(r_2)$ – потенциалы, создаваемые внутренними оболочками, а $\Phi_{e1}(r_1)$, $\Phi_{e2}(r_2)$ – потенциалы создаваемые внешними оболочками на расстояниях r_1 и r_2 от ядер 1 и 2 соответственно. Тогда энергия электростатического взаимодействия атомов 1 и 2 в атомных единицах измерения запишется в виде

$$\begin{aligned} \varphi_{C12}(R) = & \frac{n_1 \cdot n_2}{R} - n_1 \cdot [\Phi_{i2}(R) + \Phi_{e2}(R)] - \\ & - n_2 \cdot [\Phi_{i1}(R) + \Phi_{e1}(R)] + \\ & + \int [\Phi_{i1}(r_1) + \Phi_{e1}(r_1)] \cdot [\rho_{i2}(r_2) + \rho_{e2}(r_2)] dv, \quad (3) \end{aligned}$$

где dv – элемент объёма. Интегрирование здесь проводится по всему пространству. Квантовые поправки к энергии парного взаимодействия атомов 1 и 2, обусловленные преимущественно принципом Паули, представим пропорциональными интегралу перекрытия электронных оболочек от соседних атомов

$$\Delta\varphi_{12} = v \int [\rho_{i1}(r_1) + \rho_{e1}(r_1)] \cdot [\rho_{i2}(r_2) + \rho_{e2}(r_2)] \cdot dv, \quad (4)$$

где v – параметр, подлежащий определению. Результирующий парный межатомный потенциал представится в виде суммы (3) и (4)

$$\varphi_{12}(R) = \varphi_{C12}(R) + \Delta\varphi_{12}(R) \quad (5)$$

Таким образом, параметрами потенциала (5) автоматически становятся n_1 , q_1 , α_1 , β_1 , R_{m1} , n_2 , q_2 , α_2 , β_2 , R_{m2} , а также параметр v , не зависящий от вида распределения электронной плотности в любом из атомов. Уникальным свойством функций (1) и (2) является то, что электростатические потенциалы $\Phi_1(r)$ и $\Phi_2(r)$, все двуцентровые интегралы, фигурирующие в (3) и (4), а также их первые и вторые производные допускают громоздкое, но точное аналитическое представление. Однако из-за крайне ограниченного объёма настоящей рукописи соответствующие математические выкладки здесь оказываются невозможными.

В дальнейшем, форма (5) потенциала используется для решения как прямой, так и обратной задач. Прямая задача заключается в определении параметров распределения q , α , β , R_m каждого атома исходя из численных значений показателей физических свойств веществ. Обратная задача заключается в моделировании свойств веществ и материалов в зависимости от их химического состава и взаиморасположения атомов.

Определение параметров

Для решения прямой задачи воспользуемся тем чудесным фактом, что атомы одного и того же химического элемента «устроены» одинаково. Следовательно, свойства однокомпонентных соединений (молекул, кристаллов, кластеров) должны быть обусловлены электронными конфигурациями атомов вполне определённого сорта. В качестве таких свойств можно рассматривать надёжно определяемые величины – размер элементарной ячейки или молекулы, энергию связи E_0 , упругие характеристики. Для кубических кристаллов металлов эти параметры надёжно измерены и могут быть выражены через межатомные потенциалы и их производные. В частности, выражения для параметра решётки a_0 , энергии связи E_0 в расчёте на атом и модуля всестороннего сжатия B имеют вид

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_j \varphi(r_j) \quad (6)$$

$$\sum_j r_j \frac{\partial \varphi}{\partial r_j} = 0 \quad (7)$$

ВОССОЗДАНИЕ КОНФИГУРАЦИЙ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ НА ОСНОВЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

$$B = \frac{1}{18v_0} \sum_j r_j^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial r_j^2} \quad (8)$$

Суммирование в этих соотношениях проводится по узлам идеальной решётки равновесного размера a_0 . Поскольку чувствительность свойств веществ к конфигурациям внешних оболочек гораздо меньшая чем к конфигурациям внутренних оболочек, то в выборе параметра β имел место произвол. К тому же, незначительное физическое уширение рентгеновских дифракционных линий от совершенных кристаллов свидетельствует о сильной локализации внутренних оболочек. То есть, внутренняя оболочка в данной модели является как бы резервуаром электронов. Данное обстоятельство учитывалось при выборе β . Тогда система уравнений (6)–(8) может быть применена для определения значений α , q , R_m для атомов различных элементов

Таблица 1

Эл-т	Экспериментальные данные				Параметры модели				
	Стр-ра	a_0/c_0 , Å	E_0 , эВ	B , эВ/Å ³	N	Q	α , Å ⁻¹	β , Å ⁻¹	R_m , Å
Be	A3	2.283/3.607	3.330	0.626	4	2.12936	1.10468	1.73106	2.12936
C	A4	3.567	7.40	2.76	6	1.93133	1.84099	1.40845	1.50658
N	Молекула N ₂					0.83020	2.92389	1.60160	1.42641
Na	A2	4.291	1.130	0.042	11	0.75933	0.99739	2.87962	3.44161
Mg	A3	3.208/5.21	1.530	0.221	12	1.20245	0.96898	2.84254	0.96898
Al	A1	4.049	3.340	0.451	13	0.58007	1.34521	2.00833	2.94716
Si	A4	5.430	3.780	0.610	14	0.98112	1.73225	1.91387	2.38261
Ti	A3	2.950/4.686	4.855	0.656	22	1.53739	0.99942	1.40845	2.56522
V	A2	3.028	5.300	1.010	23	1.28472	1.14888	2.36431	2.55514
Cr	A2	2.855	4.100	1.187	24	1.15225	1.24363	2.38144	2.41474
Fe	A2	2.866	4.290	1.050	26	0.86490	1.24074	2.28845	2.54995
Co	A3	2.514/4.105	4.387	1.195	27	1.23292	1.11717	2.34765	2.28545
Ni	A1	3.524	4.435	1.161	28	1.19877	1.09363	2.33361	2.27727
Cu	A1	3.615	3.500	0.855	29	1.00337	1.10950	2.34724	2.38927
Zn	A3	2.665/4.947	1.350	0.373	30	0.78583	1.13380	2.43902	2.52804
Zr	A3	3.232/5.147	6.316	0.520	40	1.64676	0.92122	2.47525	2.95290
Nb	A2	3.301	7.47	1.062	41	1.77700	1.04618	2.45562	2.70097
Mo	A2	3.147	6.810	1.701	42	2.24262	1.15256	2.51708	2.36805
Pd	A1	3.889	3.936	1.129	46	1.01393	1.22906	2.40005	2.63928
Ag	A1	4.086	2.096	0.629	47	1.68796	0.86127	2.44701	2.22342
Hf	A3	3.195/5.057	6.350	0.680	72	1.79153	0.88298	2.45681	2.82232
W	A2	3.165	8.660	2.017	74	2.05378	1.07906	2.44804	2.55784
Au	A1	4.079	3.780	1.081	79	1.35494	1.06996	2.44428	2.62850

Результирующая электронная плотность каждого атома полученная из (1) и (2)

$$\rho(r) = \rho_i(r) + \rho_e(r) \quad (9)$$

имеет резко выраженный пик вблизи ядра. Поэтому более информативной является зависимость её десятичного логарифма от рас-

стояния до ядра. Подобная процедура выполнена для атомов ряда металлов и углерода. Параметр v подбирался из условий максимальной близости рассчитанных значений параметров решётки a_0 для исследуемого набора бинарных соединений к соответствующему экспериментальному набору. Несмотря на то, что центральным понятием в данной модели является распределение электронной плотности, по способу определения параметров данный подход более правомерно отнести к полумпирическим, чем к одной из разновидностей «метода функционала электронной плотности» или «ab-initio».

Экспериментальные значения показателей свойств металлов и рассчитанные на их основе параметры электронных распределений приведены в таблице 1.

стояния до ядра. Для атомов некоторых элементов эта зависимость приводится на рисунке 1. Межатомные потенциалы, полученные из (5) для некоторых пар атомов приводятся на рисунке 2.

Критерии адекватности

Критерием адекватности описания построенных межатомных взаимодействий могут быть близкие экспериментальные и рас-

РАЗДЕЛ I. ТРУДЫ УЧЕНЫХ АЛТАЙСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

считанные значения показателей свойств соединений.

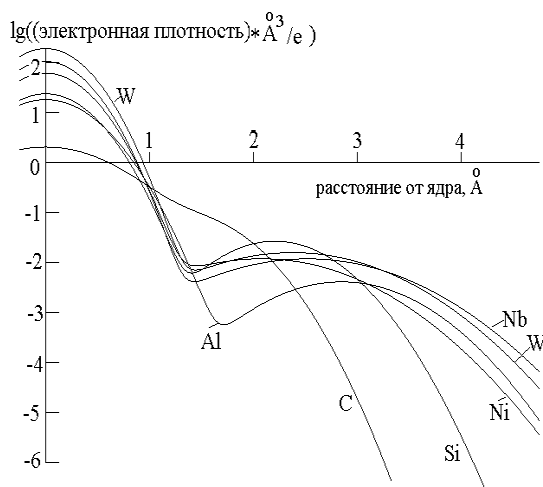


Рисунок 1. Зависимость десятичного логарифма электронной плотности от расстояния до ядра для атомов некоторых элементов

В качестве таковых рассматривались сплавы со сверхструктурой B_2 стехиометрического состава, а из их свойств – параметр

решётки. При определении одноединственного значения параметра ν также учитывалось условие максимальной близости наборов рассчитанных и экспериментальных значений для этих сплавов, приведённых в таблице 2. Это значение принято равным $0,55 \text{ эВ/Å}^3$.

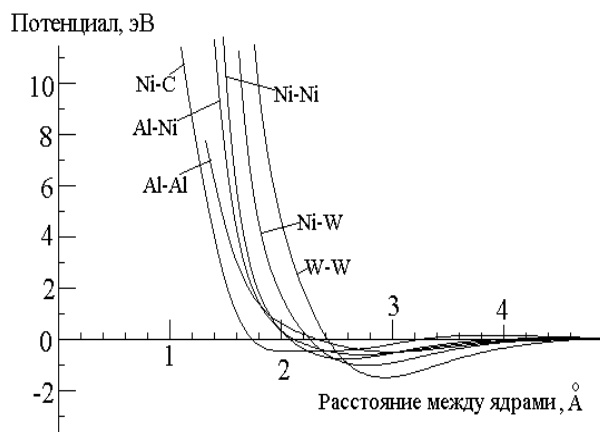


Рисунок 2. Межатомные взаимодействия для некоторых пар атомов

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные [2] значения параметра решётки a_0 для сплавов состава AB со сверхструктурой B_2 .

Сплав	a_0 , Å, расчёт.	a_0 , Å, эксп-т.	Сплав	a_0 , Å, расчёт.	a_0 , Å, эксп-т.	Сплав	a_0 , Å, расчёт	a_0 , Å, эксп-т
1 AgCd	3.414	3.333	AuMg	3.179	3.26	CuZn	2.955	2.94
2 AgCe	3.729	3.74	AuPr	3.744	3.68	FeTi	3.021	2.976
3 AgMg	3.379	3.32	AuZn	3.119	3.12	IrTi	3.115	3.11
4 AgZn	3.145	3.155	BeCo	2.693	2.611	MgPd	3.126	3.12
5 AlCo	2.771	2.85	BeCu	2.706	2.701	NiTi	3.048	3.013
6 AlMg	3.045	3.32	BeNi	2.674	2.610	NiZn	2.921	2.914
7 AlFe	2.944	2.90	BePd	2.856	2.819	PrZn	3.607	3.67
8 AlIr	3.005	2.977	CdPr	3.730	3.828	PdSc	3.313	3.283
9 AlNi	2.778	2.887	CdSc	3.610	3.513	RhZr	3.096	3.260
10 AlPd	3.050	3.03	CoFe	2.816	2.85	RuTi	3.102	3.06
11 AlPr	3.412	3.82	CoTi	3.057	2.99	RuV	2.995	2.996
12 AlRh	3.017	2.99	CoZr	3.246	3.197	RuZr	3.241	3.25
13 AlRu	2.906	3.03	CuPd	2.961	2.96			

Проведённые исследования имеет смысл рассматривать как первый шаг в данном подходе. Вполне вероятно, что путём представления распределений электронной плотности более сложными функциями удастся описать большее число наблюдаемых свойств. Например, задание электронной плотности в виде нескольких электронных сферически симметричных оболочек не представляет особых трудностей. Тогда по соотношению радиусов этих оболочек можно

было бы объяснить устойчивость определённых кристаллических структур, хотя для этого потребовалось бы привлечение большего числа экспериментальных данных, что не всегда возможно. Представление же электронной плотности атома в виде размытой функции, соответствующей точечной, но не сферической группе симметрии могло бы объяснить наблюдаемые отклонения от условий Коши.

ВОССОЗДАНИЕ КОНФИГУРАЦИЙ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ НА ОСНОВЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Применение к многокомпонентным кристаллам

Решётка неупорядоченного кристалла сплава сложного химического состава искажена вследствие присутствия в нём высокой концентрации точечных дефектов замещения и внедрения. Векторы смещений атомов относительно геометрически правильных положений узлов в такой решётке обусловлены несимметричным окружением каждого из атомов. Искажениями такого типа во многом обусловлены высокие прочностные свойства многокомпонентных сплавов. Незначительные по величине, но распределённые по объёму всего кристалла, атомные смещения блокируют движение дислокаций, что приводит к увеличению прочностных свойств сплава в целом.

С использованием восстановленных параметров электронных распределений проведено описание состояния γ фазы сплавов сложного химического состава в предположении, что состав γ фазы совпадает с составом сплава в целом. На рисунке 3 приводится проекция равновесной рассчитанной конфигурации кристаллической решётки γ фазы одного из промышленно выпускаемых сплавов. Векторы смещений атомов относительно

«своих» узлов на рисунке для наглядности показаны увеличенными в 25 раз.

Принципиальным преимуществом предложенного метода описания межатомных взаимодействий является то, что данные эмпирических измерений используются здесь для воссоздания электронных оболочек атомов, а не для определения параметров межатомных потенциалов, как это общепринято. Данные обстоятельства открывают широкие возможности прогнозирования свойств многокомпонентных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов, Михаил Александрович. Сферическая симметрия электронных оболочек атомов и стабильность кристаллов / М.А. Баранов // Электронный физико-технический журнал. т.1. в.1. С. 34-48. <http://eftj.secna.ru/0501/06013r.pdf>.
2. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов / Ф.А. Шанк // Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.

Д.ф.-м.н профессор М.А. Баранов - Алтайский Государственный технический университет, кафедра теоретической механики и механики машин, baranov183@mail.ru, (3852) 29-08-54.

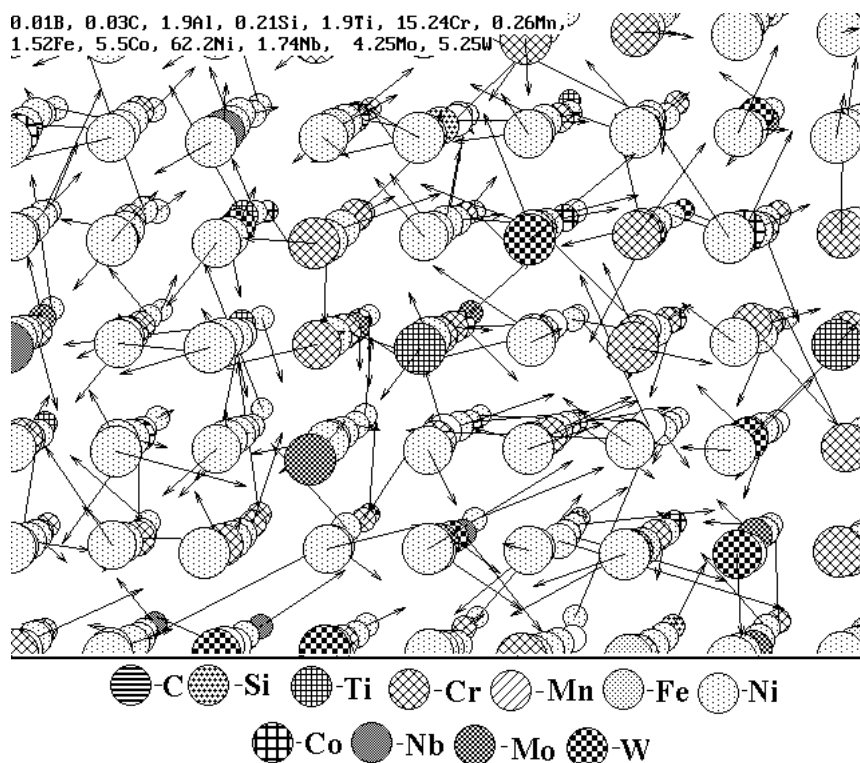


Рисунок 3. Проекция кристаллической γ фазы сплава сложного химического состава на одну из плоскостей куба.