

**LiF КРИСТАЛЫНЫҢ НЕГІЗГІ ҚАСИЕТТЕРІН КВАНТТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ
МОДЕЛЬДЕУ****Тлеубаев Дәурен Қанатұлы**dauren.tleubayev@mail.ruЛ.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ магистранты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Ғылыми жетекшісі – Салиходжа Ж.М.**Кіріспе**

Бөлме температурасы мен қалыпты қысымда литий фториді тас тұзының құрылымы бар қарапайым органикалық емес жақсы зерттелген кристал болып табылады. Кристалдың рұқсат етілмеген аймақ мәні үлкен және ультракүлгін мен көрінетін жарық аймақтарында жоғары мөлдірлікке ие. LiF кристалын иондаушы сәулелену арқылы оңай бояуға болады. Боялған LiF кристалы өте жақсы оптикалық және спектрлік қасиеттер көрсетеді. Аталмыш кристалл оптикада, радиацияны анықтауда және ядролық реакторларда кеңінен қолданылады.

LiF кристалын электр өткізбейтін материалдың прототипі ретінде қарастыруға болады, өйткені ол локализацияланған және делокализацияланған электрондық күйлер арасындағы электронды шекаралық корреляцияның рөлін зерттеуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, кристалл электронды және геометриялық құрылым арасындағы әртүрлі қызықты өзара әрекеттесу механизмдерін көрсетеді. Бұл мүмкіндіктердің көпшілігі боялу орталықтарының сипаттамасында немесе лазермен қоздырылған сілтілі галогенидтерден атомдардың эмиссиясында секілді электронды күйлермен байланысты. LiF кристалы ең үлкен рұқсат етілмеген аймақ мәніне ие және ол электрондық күйлер мен сәйкес оптикалық қасиеттерді зерттеу үшін жақсы материал болып табылады [1,2].

Боялу орталықтары бар сілтілі галогидты кристалдары оптикалық сорғышы бар қатты күйдегі лазерлерде белгілі белсенді орта болып табылады. Жалпы боялу орталықтары бар лазерлердің бірнеше негізгі және қолданбалы салаларда жұмыс істеуге спектрлік таза сәулеленулер, кең үздіксіз ауыспалы жолақтар, өте қысқа импульстік режимдер және жеткілікті жоғары қуаттылық сияқты маңызды сипаттамалары бар. Олардың ішінде литий фториді барлары ерекше қызықты, себебі олар бөлме температурасында тұрақты және көрінетін және жақын инфрақызыл сәулелерде жарық шығарады. Сонымен қатар, басқа тұздардан айырмашылығы, LiF кристалы оптикалық материалдар үшін екі құнды қасиетке ие: ылғалға төзімді және салыстырмалы түрде қатты [3].

Литий фториді (LiF) монокристалы, сондай-ақ тиісті активаторлар қосылған қоспалы кристалл - интеграцияланған оптика, түс орталықтары бар лазер және радиациялық дозиметрия сияқты бірнеше салаларда қолданылатын жоғары сезімтал люминофор. Кристалл барлық материалдардың ең жоғары ультракүлгін өткізгіштігіне ие және оның тор аралығының арқасында рентгендік монохроматорлық пластиналар үшін қолданыста ең қолайлы материал болып табылады. Бұл материал ионизациялық сәулеленуге сезімтал, әсіресе тиісті активаторлармен қосылған кезде. Mg, Cu және P қосылған LiF термолюминесценция әдісін қолданатын иондаушы сәулелер үшін ең сезімтал материал болып табылады. 2006 жылы IFJ [5] кезінде байқалған 30 кГр-ден жоғары «В» шыңы LiF:Mg,Cu,P материалының жоғары дозалы жоғары температуралық термолюминесценция эмиссиясы осы материалды жоғары және аса жоғары диапазондағы дозаны өлшеуде, атап айтқанда, жоғары энергиялық үдеткіштердің негізгі электрондық элементтері айналасындағы иондаушы сәулеленуді бақылау үшін, сондай-ақ ядролық және термоядролық қондырғылар мен апаттық дозиметрияда қолдану үшін жол ашты [4].

Зерттеу әдісі

LiF кристалының негізгі қасиеттері эмпирикалық емес есептеуге арналған CRYSTAL14 программасы арқылы Restricted closed shell Kohn-Sham Hamiltonian (DFT) әдісімен

есептелінді. CRYSTAL бағдарламасы негізгі күй энергиясын, электрондық толқын функциясын және периодтық жүйелердің қасиеттерін ab initio есептеулерді орындайды.

LiF кеңістіктік тобы Fm-3m, ассиметриялық бірлікке 1 еселік ерекше позициялардағы екі атом кіреді:

Li (0,0,0) F(1/2,1/2,1/2).

Li атомы үшін бағдарламаға енгізу барысында Li_6-1G_civalleri_2003 базисі, ал F атомы үшін F_7-311G_pada_1993 базисі таңдалды.

Ассиметриялық бірлік симметрия операторымен байланысты атомдар жұбы табылмайтын бірлік ұяшықтағы атомдардың ең үлкен жиыны болып табылады. Әдетте мұндай түрдегі бірнеше баламалы жиындар ассиметриялық бірлік бірегей болуы қажет емес етіп таңдалуы мүмкін. Кеңістік тобының ассиметриялық бірлігі – бұл кеңістіктің барлық симметриялық амалдарын қолдану арқылы кеңістіктің бір бөлігі.

Бағдарлама екі түрлі тапсырма орындайды: crystal (d.12) және properties (d.3) файлдарын қажетті ақпараттар енгізілгеннен соң еспетейді. Бірінші есептеу – толқындық функцияны есептеу (геометрияны оптимизациялауға болады), екіншісі – толқындық функцияны талдау және бір электронның қасиеттерін есептеу.

Кристалл геометриясын енгізу барысында SUPERCEL функциясы қолданылды. Supercell тор параметрлерінің матрицасын көбейту үшін енгізуде берілген кеңейту матрицасы арқылы анықталады. Берілген көлемнің суперклеткасын алу үшін кеңейту матрицасын симметрия операторларының санын азайтпау үшін таңдау керек. CRYSTAL14 бастапқы ұяшықтың симметрия операторларының жаңа ұяшықпен үйлесімділігін тексереді және құрылымға сәйкес келмейтін симметрия операторларын жояды. Симметрия операторларының санын көбейтуге емес, азайтуға болады.

LiF кристалының құрылымына сәйкес ақпараттар енгізіліп, төмендегі функция көмегімен 64 атомнан тұратын кристал құрылымы бойынша есептеулер жүргізілді.

SUPERCEL

-2 2 2

2 -2 2

2 2 -2

.....

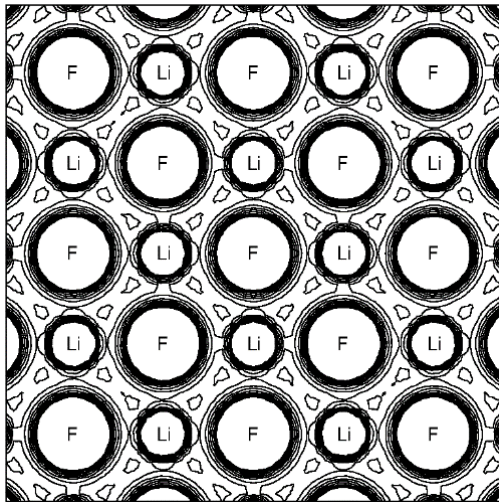
Зерттеу нәтижелері және талқылау

Есептеулер нәтижесінде жүйенің толық энергиясы, рұқсат етілмеген аймақ енінің мәні, декарттық координаталар жүйесіндегі атомдардың координаталары, жүйе өлшемі және есептеу параметрлерінің мәндері, геометрия талдаулары және т.б. белгілі болды.

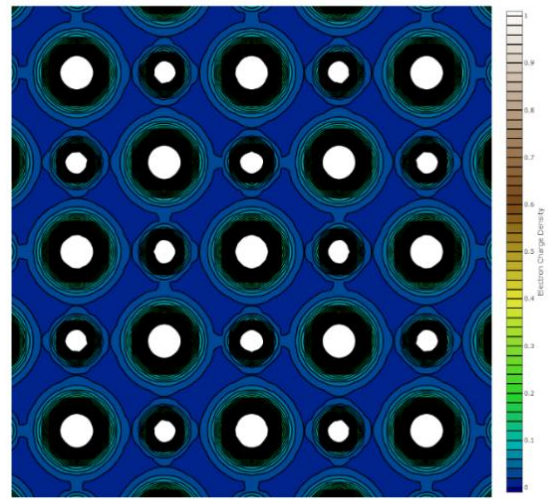
Алынған нәтижелер бойынша жүйенің иондылығы Мулликен популяциялық талдауымен расталады: $Li^{+0.977} F^{-0.977}$. $Li^{+1} F^{-1}$ қарапайым моделіне өте жақын. Бірінші көршілер арасындағы қабаттасу популяциясы нөлге тең. Төмендегі Сурет 1-ден кристал құрылымын электрондық бұлтшалармен салынған бейнесін көре аламыз. Келесі келтірілген суреттерден электрон заряды мен спиндік тығыздық көрінісін бақылай отыра, электрон зарядтарының тығыздығы барлық кристалл құрылысы бойынша біркелкі мәнге ие екендігі анық көрінеді, яғни кристалда бірде-бір ақау жоқ. Есептеу нәтижелеріне сәйкес тор тұрақтысы мен тығыздығы сәйкесінше $4,02\text{Å}$ және $2,66\text{ г/см}^3$ тең болды. Гамильтондық және есептеу параметрлеріне қатысты ақпарат CRYSTAL нәтижелік файлында келесідей басып шығарылады:

| | |
|---|-----|
| элементар ұяшықтағы атомдар саны | 64 |
| бұлтшалар саны | 192 |
| атомдық орбитальдар саны | 576 |
| элементар ұяшыққа сәйкес электрондар саны | 384 |
| э.ұ. сәйкес негізгі электрондар саны | 128 |
| симметриялық операторлар саны | 48 |

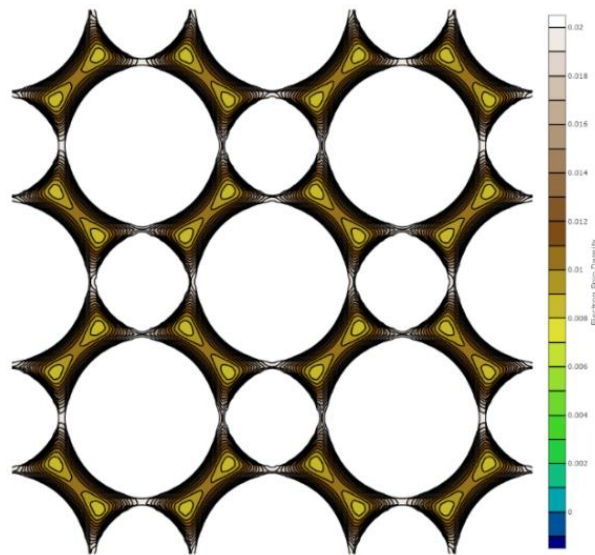
Есептеу түрі: Кон-Шам тұжырымындағы тығыздық функционалдық теория әдісі.



1 сурет - LiF кристал құрылымы



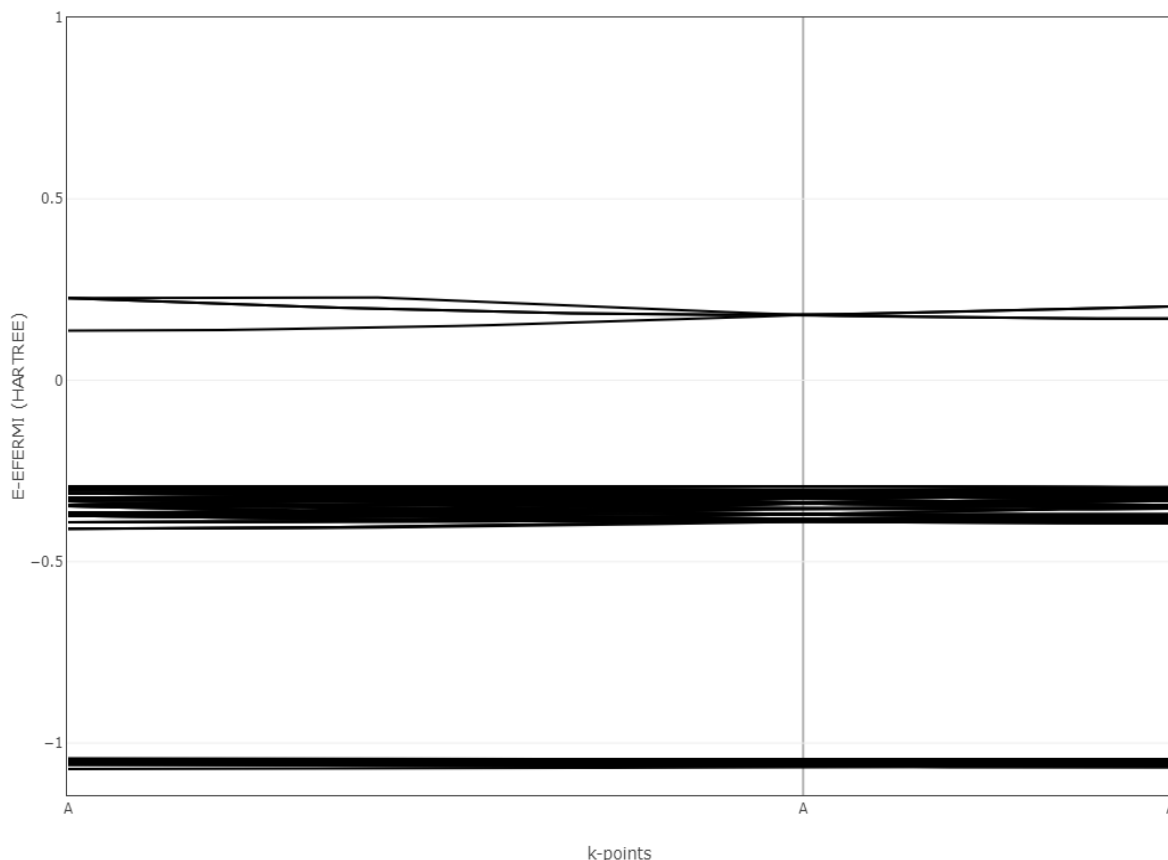
2 сурет - Электрондар зарядтарының тығыздығы



3 сурет - Электрон спиндік тығыздық көрінісі

Properties файлын есептеу арқылы кристалдың рұқсат етілмеген аймақ енін анықтауға мүмкіндік беретін кристалдың зоналар құрылымы бойынша график алынды. 3-ші суретте көрсетілген графикте кристалдың атомдық орбитальдар саны 576 болатын енгізілген кристалл құрылымы бойынша рұқсат етілмеген аймақ енінің мәні 11,6 эВ шамасында болатын диэлектрик екендігін көреміз. Ал толық энергия мәні -93601,77 эВ-қа тең, сәйкесінше атомдар арасындағы байланыс энергиясының мәні -1462,53 эВ-қа тең. Бағдарлама есептеу нәтижелері Хартри энергиясы шамасында көрсетіледі, сондықтан барлық энергия мәндері эВ өлшем бірлігіне көшірілді (1 Хартри энергиясы = 27,2114 эВ). Суретте көрсетілген 0,00 сызығы Ферми деңгейіне сәйкес келеді. Бұл дегеніміз фермиондар жүйесінің Ферми энергиясына сәйкес келетін белгілі бір шартты деңгей, зарядсыз бөлшектер үшін химиялық потенциал рөлін атқарады. Ферми деңгейінің статистикалық мәні кез келген температурада оның популяциясы $\frac{1}{2}$ құрайды.

BAND STRUCTURE



4 сурет - LiF кристалының зона құрылымы

Сонымен қатар, есептеу нәтижесінде бөлшектер орналасқан күйлердің тығыздығы (DOS) графигі алынды. Есептеу барысында орбиталь (ρ_μ), атом (ρ_A) және күйлердің толық тығыздығы (ρ_{tot}) келесідей анықталады:

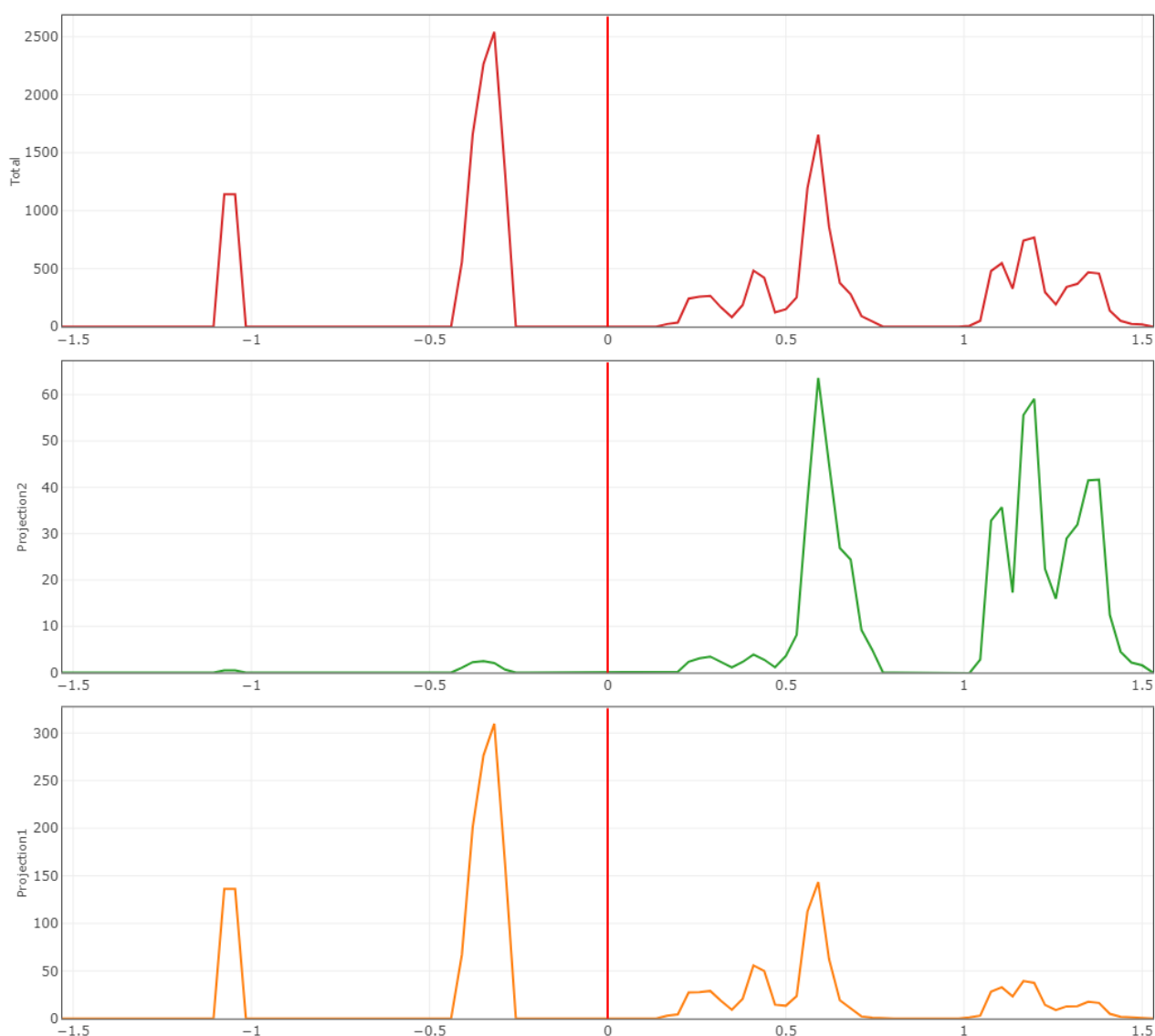
$$\rho_\mu(\epsilon) = 2/V_B \sum_j \sum_v \sum_g \int_{BZ} dk S_{\mu\nu}(k) a_{\mu j}(k) a_{\nu j}^* e^{ikg} \delta[\epsilon - \epsilon_j(k)] \quad (1)$$

$$\rho_A(\epsilon) = \sum_{\mu \in A} \rho_\mu(\epsilon) \quad (2)$$

$$\rho_{tot}(\epsilon) = \sum_A \rho_A(\epsilon) \quad (3)$$

мұндағы соңғы қосынды бірлік ұяшықтағы барлық атомдарға тарайды.

5 сурет -тен көре алатынымыздай, жалпы энергетикалық деңгейлер санының максимум мәні -8,6 эВ энергия шамасында жатыр және F (фтор) атомының проекциясына сәйкес келеді. Ал, Li (литий) атомының проекциясы үшін максимум көрсеткіш 16,1 эВ-қа тура келеді. Күйлер тығыздығы графигінен көре алатынымыздай рұқсат етілген электрондық күйлердің энергетикалық аймағы негізінен фтор атомының 2s, 2p күйлеріне сәйкес келеді. Өткізгіштік зонаның ең төменгі деңгейлері литий атомының 2s күйлеріне сәйкес келеді, дегенмен бұл күйлер өзге күйлермен жұптасуы мүмкін.



5 сурет - Күйлер тығыздығы

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Meili Guo, Xiaodong Zhang, Hongen Gu, Na Wang Ab initio calculations of electronic and optical properties in O-doped LiF crystal // Central European Journal of Physics. 2008. P.321-326
2. Craig P. Schwartz, Francisco Ponce, Stephan Friedrich, Stephen P. Cramer, John Vinson, David Prendergast Temperature and radiation effects at the fluorine K-edge in LiF // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2017. P.30-34
3. Giuseppe Baldacchini, Rosa M.M. New perspectives of coloured LiF for optoelectronic devices // Optical Materials. 2001 №16. P.53-61
4. Numan Salah, Saeed S. Babkair, and Ameer Azam Color Centers Formation in Lithium Fluoride Nanocubes Doped with Different Elements // Journal of Nanomaterials. 2013.
5. Barbara Obryk, Helen J. Houryb, Vinicius S. de Barros, Pedro L. Guzzo, Paweł Bilski On LiF:Mg,Cu,P and LiF:Mg,Ti phosphors high & ultra-high dose features // Radiation Measurements. 2014. P.25-30