

# ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН

---

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК 8)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ  
МЕЗАХИМИИ В ПРОПЕДЕВТИКЕ  
МЕТАХИМИИ



Chem.Lab.NCD

Новосибирск, 2014

Универсальная компьютерная интегрированная вычислительная среда в операциях КЛОП и КРЭП на примере мезохимии

*Кутолин С.А.*

*профессор, доктор химических наук,*

*академик МАН ЦНЗ и РАТ.*

*Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ: Излагаются конкретные приложения вычислительной среды (UCMOR) для решения задач химии как задач квантово – флуктуационных.

*Введение*

Интегрированная среда УСМО(UCMOR-русифицированная)-универсальная компьютерная модель в действиях,- позволяет решать задачи как неорганической, физической химии, так и задачи физического материаловедения, см. её описание на сайте: <http://kutol.narod.ru/other.htm>

В основании УСМО лежит программа MathCad (любая версия) и метод сравнительного расчета физико-химических свойств веществ (см. файл "halogen.mcd") как аналог принципа симметрии Кюри ("элементы симметрии причин должны повторяться и в результатах"), или, что тоже самое синергизма как основного принципа метахиши.

Физико-химический смысл инкрементов в методах сравнительного расчета, задаваемых регрессионными и дискриминантными функциями или иерархическими векторами, определяется электронным строением квазиатомов вещества и задается полиномами Чебышева, коэффициенты которых описывают инвариантное, линейное, квадратичное изменение энергии квазиатома для s,p,d электронов с магнитными квантовыми числами при  $m=0,1,2$  от величины квазиимпульса на карте распределения электронных полос при величине энергии ферми  $E_F$ (см. файл "krep2.mcd"), т.е. КРЭП-модели мезоструктуры вещества. Эти 13 значений

коэффициентов Чебышева и энергия Ферми составляют базу данных в форме файлов: для векторов - "элемент. dat.", для матриц элемент.rgn" или соединений элементов, например: "BN.rgn", приглашаемых для выполнения операций в программу командами: READ, READPRN.

Простейший пример использования КРЭП для выявления каталитической активности элементов в реакции разложения перекиси водорода иллюстрируется программой: "katalyse. mcd".

*Интегрированная вычислительная система для решения задач физико-химического материаловедения*

Указанная интегрированная среда позволяет решать следующие задачи, которые могут изменяться в самой среде в зависимости от постановки проблемной ситуации:

**а. неорганическая химия:** предсказание возможности синтеза соединения и его свойств в тройной системе (syntez6.mcd); возможность синтеза соединений в бинарной системе с заданными свойствами (lns.mcd); расчет свойств бинарных тугоплавких соединений (meb.mcd); расчет свойств соединений рзэ бинарного состава (lnb.mcd); расчет свойств оксидов рзэ (lno.mcd);

**б. физическая химия:** расчет энергетики и дефектообразования тугоплавких соединений (defects.mcd); расчет механизма и направления реакции синтеза соединений в смеси твердых веществ (solgeme.mcd); прогнозирование типа кристаллической структуры образуемого соединения (kryst.mcd); прогнозирование реакции кристаллизации (дистектика-перитектика), широкой, узкой области гомогенности-perdi.mcd; прогнозирование области и параметров расслаивания системы (rsl.mcd);

**в. физическое материаловедение** - прогнозирование физико-механических свойств зернистой среды:стекло(sklo.mcd); керамика (ceramic.mcd); сталь(steel.mcd); бетон (beton.mcd); алюминевые протекторные сплавы,рафинирование алюминия от натрия (alloys.mcd) ;оптимизация технологии получения пленочных покрытий (films. mcd); влияние высоких давлений на физико-химические свойства материалов (карби-ды, нитриды, силициды)-(hpress1.mcd; hpress2.mcd); прогнозирование свойств органических и лекарственных веществ (klor.mcd);

**г. использование математических моделей в описании квантово-химических расчетов, кинетических и диффузионных явлений в химических процессах** (atom.mcd; atomplot.mcd; poli.mcd; fokker.mcd;torochem.mcd), а также для описания дисперсии оптических свойств веществ по модели Крамерса-Кронига(kramkut.mcd),решения геохимической задачи распространности элементов в земной коре, энстатитовых хондритах, солнечной системе (geochem.mcd);

**д.использование статистических и дискриминантных категорий для расчетов в операциях с массивами**, например, физико-химических данных для выявления необходимой и достаточной формы описания свойств материалов (stat1. mcd; stat2. mcd; disk1.mcd; disk2.mcd;).

Интегрированная среда UCMOR может быть рекомендована как для специальных прогностических научных целей, так и в качестве своеобразного тренажера для получения учащимся сведений по фундаментальным дисциплинам химии, физики, математики применительно к изучению строения вещества, приобретению априорного опыта в рамках конструирования материалов и композиционных сред органической и неорганической природы. Поэтому UCMOR - это средство не только для опытного пользователя,обладающего навыками работы с

персональным компьютером, так и владеющего методами физического материаловедения, но и для тех, кто методом диалога с компьютером хотел бы приобрести опыт работы по расчету свойств материалов как периодической функции электронного строения квазиатомов мезоструктуры вещества, составляющих данный материал, композит. В силу этого интегрированная среда UCMO есть "сплав" физики, химии, математики при условии элементарных навыков компьютерной грамотности. UCMOR может быть использована в том числе в качестве учебного пособия для студентов, начиная с младших курсов, не только университета, но и технических ВУЗов как химического, так и не химического профиля, в программах которых уделяется достаточно внимания курсу физического материаловедения.

*Химический дизайн как опыт проектирования алмазоподобного материала ("кутолиант") и изучения его оптических свойств методом Крамерса – Кронига (kramkut.mcd) по программе UCMOR.*

На 5-й научно-технической конференции по синтезу, анализу и изучению свойств химических реактивов - соединений редких и малых металлов в 1966г. впервые была показана возможность количественно синтеза новых материалов типа политантало - ниобатов лития - цинка как перспективных материалов оптоэлектроники (Кутолин С.А., Ревзина Т.В., Кашина Н.И., 1966), Некоторые из результатов этих исследований затем были опубликованы (Кутолин С.А., Ревзина Т.В., Кашина Н.И., 1967) с изложением результатов рентгеноструктурного анализа и анализа края оптического поглощения указанных материалов. Высокие рентгеновские и пикнометрические значения плотностей политанталониобатов лития - цинка ( $5.04 \div 7.57 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) и показатели преломления много выше 2.3 свидетельствуют о громадной рефракции указанных материалов, превышающей рефракцию натурального алмаза, а твердость по Моосу близка к твердости известных ювелирных камней.

Как показали экспериментальные результаты синтеза этого класса соединений в смеси твердых веществ продукты реакции синтеза имитировали элементы структуры материнской фазы, т.е. применительно к классу синтеза этих материалов справедлив принцип симметрии Кюри: "элементы симметрии причин сохраняются и в результатах как следствиях причин". Реализация такого принципа метакимии как синэргизма химического дизайна на практике позволяла надеяться на возможность использования политан-талониобатов лития - цинка в качестве материалов оптоэлектроники (метаниобат, метатанталат, иодат лития), оптические свойства которых исследовались позднее, (например, *Кутюлин С.А., Белова Л.Ф. и др., 1975; Кутюлин С.А., Комарова С.Н. и др., 1981*). Результаты полученных экспериментальных исследований в области химического дизайна синтеза политанталониобатов лития - цинка были подтверждены независимыми кристаллографическими исследованиями только в 1983г на примере синтеза  $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$  (*Yang C.Y., Zhou Y.Q., Fung K.K., 1983*) с использованием монокристаллов этого материала на примере анализа Лауэ - грамм. Использовались данные материалы так же и в качестве электрооптических панелей (*Wachtel A., Isaacs T.J., 1977*). Один из составов этих материалов, получивший техническое название "кутолианта", монокристаллы которого были выращены на установке URN-2-ZM, распилены на пластины перпендикулярно оси Z и огранены бриллиантовой огранкой, размер ограненных кристаллов которых составлял от 0.5 до 50 карат, показал прекрасные ювелирные свойства в силу высокой рефракции материала и достаточной ювелирной прочности, а результаты опытной разработки защищены патентом России (*Кутюлин С.А., Кутюлин В.А., 1991*), Ниже приводятся результаты оптических исследований "кутолианта" методом Крамерса - Кронига. Методика исследования приведена, например, в работе (*Кутюлин С.А., Белова Л.Ф. и др., 1975*) и диссертационных исследованиях (*Vrain A. Diss., - <http://www.laiman.univ-savoie.fr>*).

Длина волны в микронах -  $\eta$ ; R - отражение в %.

Основные соотношения:

$$R(i) := R_1$$

$$\Omega_i := \frac{10^4}{\eta_i}$$

$$\phi(R, \Omega) := \left[ \int_0^1 \ln(R(i)) \cdot \left| \frac{\Omega - 400}{\Omega + 400} \right| d\Omega \right] \cdot (2 \cdot \pi)^{-1}$$

$$n(R, \phi) := \frac{1 - R(i)}{1 + R(i) - 2 \cdot (\sqrt{R(i)}) \cdot \cos(\phi(R, 4.5 \cdot 10^4))}$$

$$k(R, \phi) := 2 \cdot (\sqrt{R(i)}) \cdot \frac{\sin(\phi(R, 4.5 \cdot 10^4))}{1 + R(i) - 2 \cdot (\sqrt{R(i)}) \cdot \cos(\phi(R, 4.5 \cdot 10^4))}$$

Полученные выражения позволяют вычислить с длиной волны показатель преломления (n), коэффициент экстинкции(k), действительное( $\epsilon_1$ ) и мнимое значения диэлектрической проницаемости( $\epsilon_2$ ), коэффициент поглощения( $\alpha$ , см<sup>-1</sup>) и функции потерь энергии электронов (ln $\epsilon$ (n,k)). Эти величины измеряются из комплексного уравнения Френеля с фазой  $\phi$  для отраженного пучка илучения, падающего под прямым углом. При этом величины, лежащие вне области  $0 \geq \phi \geq -\pi$  отбрасываются, так как коэффициент экстинкции не может быть отрицательным. Примечательно, что решение дисперсионного соотношения Крамерса - Кронига позволяет получать изменение оптических величин с частотой (длиной волны).

Значения действительной, мнимой части диэлектрической проницаемости( $\epsilon_1$ ), показателя преломления с длиной проницаемости( $\epsilon_1, \epsilon_2$ ), показателя преломления(n), коэффициента поглощения(  $\alpha$ ) и экстинкции(k) величины энергетических потерь(ln  $\epsilon$ ) как фазы  $\phi$  от коэффициента отражения R с длиной волны приведены в таблицах и рисунках:

$n(R, \phi)$	$d(p, \lambda, f)$	$d(\sigma_1)$	$d(\sigma_2)$	$d(\sigma_3)$	$d(\sigma_4)$	$d(\sigma_5)$
2.391	-0.296	5.25	-3.22	-0.673	$2.22 \cdot 10^5$	0.085
2.391	-0.296	5.25	-3.22	-0.673	$2.22 \cdot 10^5$	1.139
2.391	0.296	5.25	3.22	0.673	$2.22 \cdot 10^5$	0.085
2.391	-0.296	5.25	3.22	0.673	$2.22 \cdot 10^5$	0.085
2.391	0.296	5.25	-3.22	-0.673	$2.22 \cdot 10^5$	0.085
3.548	-0.38	11.9E	7.003	-1.072	$2.65 \cdot 10^5$	0.091
4.261	-0.401	16.44E	-11.14	-1.207	$2.90 \cdot 10^5$	0.088
4.261	0.38	11.9E	-7.003	1.072	$2.65 \cdot 10^5$	1.139
9.454	-0.38	110.603	-77.697	-3.500	$2.22 \cdot 10^5$	0.084
11.089	0.38	110.603	77.697	3.500	$2.22 \cdot 10^5$	1.139
14.645	-0.272	47.7	2841	0.029	$1.48 \cdot 10^5$	0.091
14.645	-0.272	47.7	-2844	-0.029	$1.48 \cdot 10^5$	0.091
2.261	0.296	4.01	3544	0.079	$1.25 \cdot 10^5$	1.141
2.261	-0.296	5.28	-3.22	-0.673	$1.41 \cdot 10^5$	0.085
2.261	0.38	147.1	-99.84	-1.207	$1.52 \cdot 10^5$	1.139
2.261	-0.38	110.6	77.697	3.500	$1.44 \cdot 10^5$	0.087
2.391	-0.296	227.02	-188.37	-3.163	$1.65 \cdot 10^5$	0.082
4.042		5.2	5.14	0.079	$1.65 \cdot 10^5$	1.139
8.471					$1.65 \cdot 10^5$	
16.303					$1.48 \cdot 10^5$	
2.391					$1.44 \cdot 10^5$	

Ниже приводятся расчетные значения проводимости ( $\sigma_1$ ) в образце "кутолианта", рассчитанные для подвижности  $\mu=300$  в области плазменной частоты со значениями от  $l=1$  до 7.

$\sigma_1(D)$
$1.44 \cdot 10^{10}$
$1.44 \cdot 10^{11}$
$1.44 \cdot 10^{12}$
$1.44 \cdot 10^{13}$
$1.44 \cdot 10^{14}$
$1.44 \cdot 10^{15}$
$1.44 \cdot 10^{16}$

Указанный метод широко используется для расчета физико-химических свойств в том числе как редкоземельных соединений, так и свойств цвет-



ных стекол (Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И., 1981; Кутолин С.А., Нейч А.И., 1988).

Описание компьютерной программа(UCMOR) для расчета в том числе и оптических свойств материалов по методу Крамерса - Кронига приведена на сайте по адресу:

<http://kutol.narod.ru/UCMOR/TXTUS/Ucmoeng.txt>

Перевод одного формата файла типа \*.mcd между программными версиями Mathcad осуществляется с использованием версий Mathcad 6 и 8.1rus, хотя он прекрасно встраивается даже в систему DOS6.

### ЛИТЕРАТУРА

Кутолин С.А.,Ревзина Т.В.,Кашина Н.И. *Термический синтез некоторых смешанных политанталонообатов*. - Тезисы Докладов 5-й научно-технической конференции по синтезу, анализу и изучению свойств химических реактивов - соединений редких и малых металлов (октябрь, 1966г) . Новосибирск: НТО Цветной Металлургии СССР. - С.24.

Кутолин С.А.,Ревзина Т.В.,Кашина Н.И. *Синтез и свойства смешанных политанталонообатов лития и цинка*. - ДАН СССР, 1967. -т.175. -№2. - с.407-410.

Кутолин С.А., Белова Л.Ф.,Самойлова Р.Н.,Котенко О.М, Докучаева И.М., Иванова Н.М. *Оптические и физико-химические свойства монокристаллов  $\alpha$  -  $LiIO_3$* . -Изв.АН СССР, сер. Неорган. материалы, 1975.- т.11. -№5.-с.862-865.

Кутолин С.А.,Комарова С.Н.,Капустян П.В.,Колбасов И.Е. *Исследование физико-химических свойств танталонообатов лития - цинка*. - Изв.АН СССР, сер.Неорган. материалы, 1981.- т.17. -№11.-с.2075 -2079.

Yang C.Y., Zhou Y.Q., Fung K.K., *Determination of the Space Group of  $LiZnTa_3O_9$  by Convergent - Beam Electron Diffraction*. -Acta Cryst., (1983). A39,p.531-533.

Wachtel A., Isaacs T.J., *Fluorescence of  $Eu^{3+}$  in Lithium Zinc Tantalate*. - J.Electrochem.Soc., 1977,- v.124.- № 2, -p.247-249.

Кутолин С.А., Кутолин В.А., *Состав для получения имитации алмаза*. - Патент России № 2006464 от 22.07.1991.

Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И., *Пленочное материаловедение редкоземельных соединений*. М.: Металлургия, 1981.-178С.

Кутолин С.А., Нейч А.И. *Физическая химия цветного стек-ла*. -М.: Стройиздат,1988. - 294С.