



УДК 621.315

© 2002 г. **В.В. Банышева**, канд. физ.-мат. наук,
И.Е. Еремин, канд. физ.-мат. наук,
Н.С. Костюков, д-р техн. наук
(Амурский государственный университет, Благовещенск)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛИННОВОЛНОВОГО СПЕКТРА ОПТИЧЕСКОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ВОДЫ

Рассматривается математическое описание упругой электронной поляризации диэлектрика, полученное с помощью обратных связей. Предлагается методика определения параметров поляризационных процессов, эффективность которой оценивается в рамках моделирования длинноволнового спектра показателя преломления на примере воды.

Введение

Вода является самым распространенным природным диэлектриком, вызывающим неослабевающий интерес к всесторонним исследованиям его свойств. Именно это обстоятельство обуславливает наличие достаточно полного набора данных физических экспериментов [1 – 3], позволяющего достоверно оценить адекватность существующих и предлагаемых математических моделей, описывающих поляризационные процессы, происходящие в аналогичных материалах.

Кибернетическая модель процесса поляризации диэлектрика

В работах [4, 5] рассмотрено построение математической модели процесса упругой электронной поляризации конденсированных диэлектриков, полученной с помощью выделения обратных связей. Проведенные вычислительные эксперименты, направленные на имитационное моделирование поляризационных характеристик ряда ионных кристаллов, показали наибольшую адекватность предложенной кибернетической модели диэлектрической проницаемости материалов реальным физическим свойствам по сравнению с другими подобными уравнениями. Однако использование традиционных подходов для расчета параметров процессов оказалось недостаточно эффективным с точки зрения величины отклонения моделируемых спектров от результатов их практических измерений.

В диапазоне частот установления электронной поляризации ионов ди-

намическая модель процесса поляризации воды, учитывая однотипность ионного состава H_2O , может быть описана (аналогично [4]) уравнением:

$$\frac{d^2\mu_e(t)}{dt^2} + 2\beta_e \frac{d\mu_e(t)}{dt} + \omega_{0e}^2\mu_e(t) = \frac{8e^2}{m_e} \left(E_0(t) - \frac{2}{3\varepsilon_0} \mu_e(t)N \right), \quad (1)$$

где $\mu_e(t)$ – индуцированный электронный дипольный момент ионов O^{2-} ; β_e и ω_{0e} – соответственно коэффициент затухания и частота собственных колебаний оптической оболочки иона; e и m_e – заряд и масса электрона; $E_0(t)$ – функция напряженности внешнего электрического поля; ε_0 – электрическая постоянная; N – концентрация ионов кислорода. Значения параметров электронной поляризации ионов (β_e и ω_{0e}) могут быть определены аналитически с помощью следующих формул:

$$\omega_{0e} = \sqrt{\frac{Z_{эф}e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e r_i^3}}; \quad \beta_e = \frac{\mu_0 8e^2 \omega_{0e}^2}{12\pi m_e c}, \quad (2)$$

где $Z_{эф}$ – эффективный заряд ядра, действующий на электроны оптической оболочки ионов, определяемый по методике Слейтора; r_i – радиус оптической оболочки; μ_0 – магнитная постоянная; c – скорость света в вакууме.

Непосредственно на основании выражения (1) комплексную диэлектрическую проницаемость воды – $\varepsilon(j\omega)$ можно представить в виде [4]:

$$\varepsilon(j\omega) = 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \alpha_e(j\omega)N, \quad (3)$$

а через вещественную и мнимую частотные характеристики $\varepsilon(j\omega)$ соответственно $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$:

$$\begin{aligned} \varepsilon(j\omega) &= \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega), \\ \varepsilon'(\omega) &= 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \alpha'_e(\omega)N, \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{2}{3\varepsilon_0} \alpha''_e(\omega)N, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\alpha'_e(\omega)$ и $\alpha''_e(\omega)$ – вещественная и мнимая частотные характеристики комплексной электронной поляризуемости иона.

В свою очередь зависимости $\alpha'_e(\omega)$ и $\alpha''_e(\omega)$ будут иметь вид

$$\begin{aligned} \alpha'_e(\omega) &= 8e^2/m_e \frac{\omega_{0e}^2 - \omega^2}{(\omega_{0e}^2 - \omega^2)^2 + (2\beta_e\omega)^2}, \\ \alpha''_e(\omega) &= 8e^2/m_e \frac{2\beta_e\omega}{(\omega_{0e}^2 - \omega^2)^2 + (2\beta_e\omega)^2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Уравнение оптического показателя преломления

Изучение влияния структуры и химического состава вещества на поляризационные свойства можно проводить на основе анализа спектров его

оптического показателя преломления – n , характеризующего, во сколько раз уменьшается скорость света в рассматриваемой среде по отношению к его скорости в вакууме. Известно [6], что электрическая составляющая светового потока гораздо существеннее магнитной, т.е. преломление света определяется преимущественно электрической поляризацией частиц, составляющих диэлектрик. Таким образом, для отображения зависимости $n(\omega)$ можно использовать уравнение вида [5]:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon'(\omega) + \sqrt{(\varepsilon'(\omega))^2 + (\varepsilon''(\omega))^2}}{2}}. \quad (6)$$

Необходимо отметить, что при исследовании оптических свойств материалов традиционно более распространены не частотные характеристики, а аналогичные им длинноволновые спектры, переход к которым осуществляется с помощью пересчета значений рассматриваемого диапазона круговых частот в эквивалентные длины волн по формуле: $\lambda = 2\pi c/\omega$.

Результаты моделирования длинноволнового спектра показателя преломления воды, полученного на основании уравнений (2), (4) – (6) в области установления процессов ее упругой электронной поляризации, соответствующей длинам волн от 1 нм до 1 мкм, представлены на рис. 1, где точками отмечены данные физического эксперимента [3], отраженные в табл. 1. При этом, кроме физических констант, в расчетах были использованы следующие значения: $Z_{эф} = 3,85$; $r_i = 1,32 \text{ \AA}$; $N = 3,3331 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

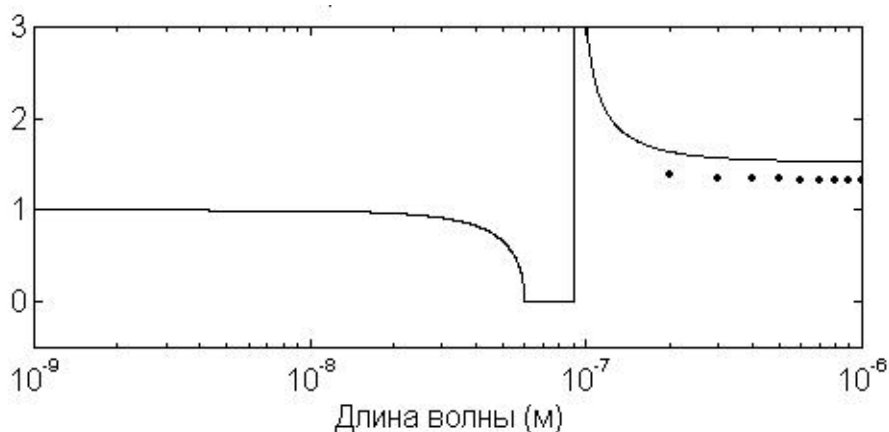


Рис. 1. Длинноволновый спектр оптического показателя преломления воды, рассчитанный на основании модели (6).

Таблица 1

λ (мкм)	n	λ (мкм)	n	λ (мкм)	n
0,200	1,396	0,500	1,335	0,800	1,329
0,300	1,349	0,600	1,332	0,900	1,328
0,400	1,339	0,700	1,331	1,000	1,327

Рассмотрение рассчитанного спектра показало, что в области фазового перехода, соответствующего явлению электронного резонанса оптиче-

ской оболочки, его вид не адекватен реальным оптическим свойствам вещества. Устранение причины, вызывающей данное обстоятельство, требует использования первого слагаемого в уравнении (6), взятого по абсолютной величине:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon'(\omega)| + \sqrt{(\varepsilon'(\omega))^2 + (\varepsilon''(\omega))^2}}{2}}. \quad (7)$$

Результаты моделирования спектра показателя преломления воды, полученного с учетом уравнения (7), приведены на рис. 2, на котором пунктирная линия соответствует расчетам $n(\omega)$ по модели (6).

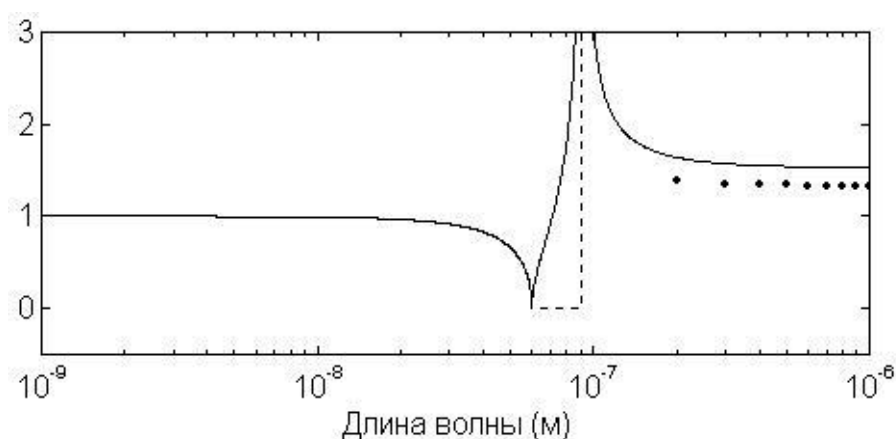


Рис. 2. Длинноволновый спектр оптического показателя преломления воды, рассчитанный на основании модели (7).

Оценка изменения вида моделируемой характеристики, достигнутого при введении модуля в уравнение оптического показателя преломления, показала, что внешний вид спектра становится качественно адекватным реальным свойствам вещества и соответствует физической картине взаимодействия заряженных частиц с электромагнитным полем света, но остается недостаточно эффективным с количественной точки зрения.

Определение параметров β_e и ω_{0e} на базе ионных радиусов

Поскольку вода, подобно подавляющему большинству конденсированных неорганических соединений, может рассматриваться как совокупность ионов, составляющих ее молекулу, то для определения значений r_i обычно используются ионные радиусы. Необходимо отметить, что эти данные представляют собой условные величины, позволяющие при их суммировании получить достаточно точные межъядерные расстояния молекул различных химических соединений.

Особенность такого подхода к определению параметров поляризационных процессов, см. уравнения (2), заключается в существовании целого ряда таблиц ионных радиусов, содержащих различные значения r_i для иона

кислорода, которые колеблются от 1,32 до 1,40 Å.

Наиболее известны классические таблицы по Гольдшмидту и по Полингу [7], а также современные данные по Бокию и Белову [8], по Шеннону и Прюитту [9]. Результаты моделирования длинноволновых характеристик показателя преломления воды, полученного для различных значений радиуса иона O^2 , приведены на рис. 3, где 1 – кривая спектра для радиуса иона кислорода по Гольдшмидту (1,32 Å); 2 – спектр по Бокию и Белову (1,36 Å); 3 – спектр по Полингу и по Шеннону и Прюитту (1,40 Å).

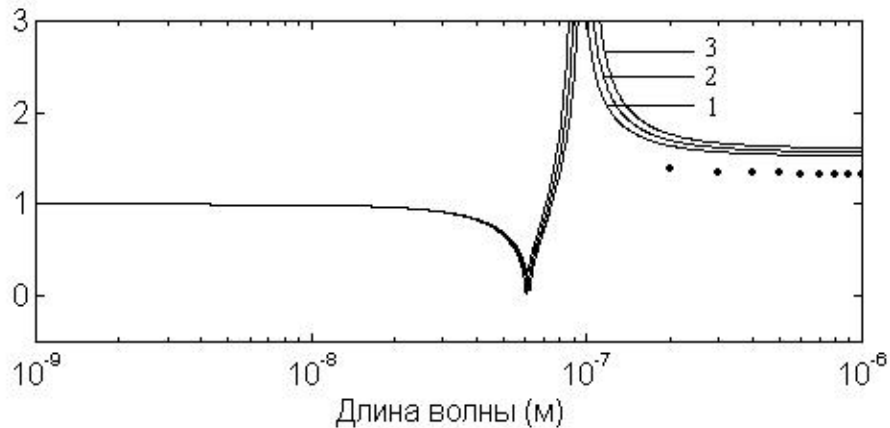


Рис. 3. Спектры оптического показателя преломления воды.

Оценка полученных графиков продемонстрировала, что использование всего набора таблиц ионных радиусов принципиально не улучшает порядок величины отклонения моделируемых характеристик от их реальных аналогов.

Анализ рассчитанных кривых на фоне результатов экспериментальных измерений показателя преломления воды (рис. 4) позволил установить их следующее очевидное различие.

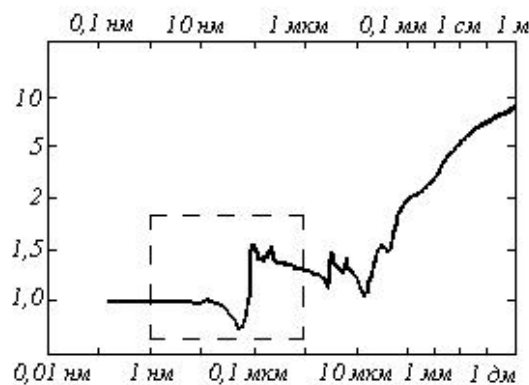


Рис. 4. Длинноволновая характеристика оптического показателя преломления воды в широкой области спектра [3].

Расчетный спектр включает только один резонанс, т.к. в случае использования величины ионного радиуса предполагается, что все электроны оптической оболочки движутся по одной орбите. Соответствующий же уча-

сток реального спектра (см. пунктир на рис. 4) содержит целый ряд всплесков, характерных для сложной конфигурации электронного облака. Таким образом, повышение эффективности моделирования может быть связано с учетом электронной конфигурации оптических оболочек ионов.

Учет электронной конфигурации ионов на базе модели Бора

Для определения радиусов электронных орбит, составляющих оптические оболочки ионов, можно взять модель строения атома по Бору [6, 9]. Согласно этой модели, используемой применительно к водородоподобным атомам, радиус орбиты электрона рассчитывается по формуле

$$r_k = \frac{k^2 \hbar^2}{m_e Z e^2}, \quad (8)$$

где k – главное квантовое число электронной оболочки; \hbar – постоянная Планка; Z – порядковый номер атома, эквивалентный его заряду.

В случае рассмотрения электронной конфигурации иона, с учетом эффекта экранизации его ядра внутренними электронными оболочками, для определения радиусов орбит предлагается использовать выражение вида

$$r_l = \frac{k^2 \hbar^2}{m_e Z_{эф} l e^2}, \quad l = \overline{1, K}, \quad (9)$$

где l – индекс электронной орбиты оптической оболочки иона; K – число орбит, эквивалентное количеству пар электронов, составляющих рассматриваемую оболочку.

Величины $Z_{эф} l$ могут рассчитываться на основании методики, предложенной Слейтором [6], согласно которой:

вклад электронов, внешних по отношению к группе X (предполагается, что рассматриваемая орбиталь принадлежит некоторой группе X), равен 0;

вклад электронов из группы X равен 0,30, если это s^1 -электроны, и 0,35 – в остальных случаях;

если рассматриваемые электроны находятся на s^k - или p^k -орбиталях группы X , то вклад каждого из электронов, расположенных на внутренних орбиталях с главным квантовым числом $k-1$, равен 0,85, а вклады электронов, находящихся на орбиталях с главным квантовым числом $k-2, k-3, \dots$ равны 1,00;

если рассматриваются электроны, расположенные на d^k - или f^k -орбиталях группы X , то вклад каждого из электронов для групп, предшествующих рассматриваемой, равен 1,00.

Схема электронной конфигурации молекулы H_2O , построенная на базе модифицированной формулы Бора вида (9) и методики Слейтора для определения величины эффективного заряда, представлена на рис. 5.

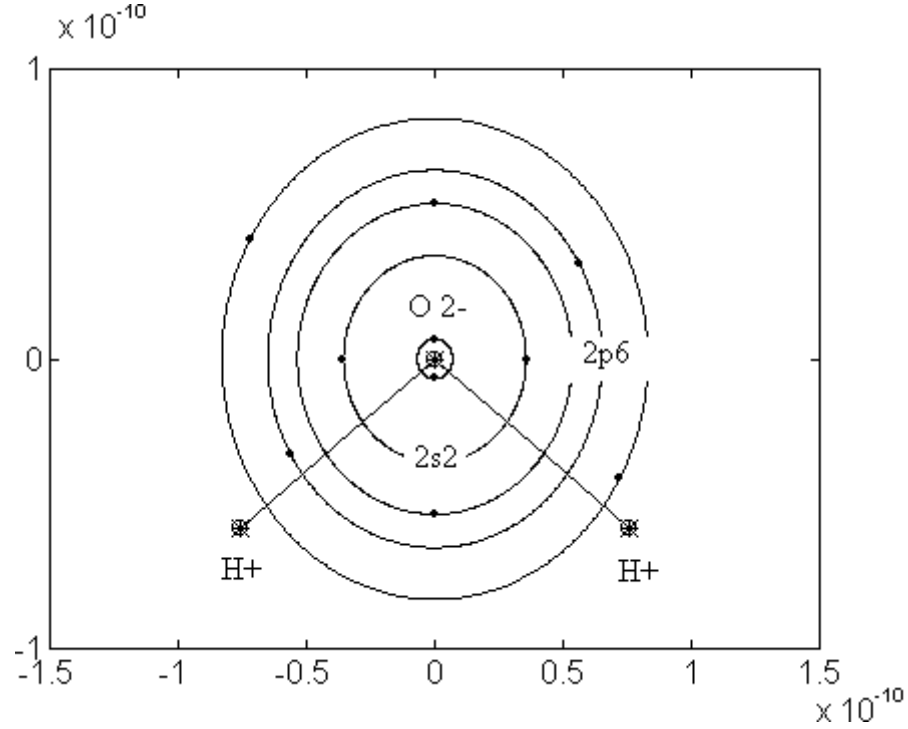


Рис. 5. Расчетная модель электронной конфигурации молекулы воды, полученная на базе модели Бора.

Таким образом, с учетом сложного строения оптической оболочки ионов кислорода, процесс упругой электронной поляризации воды может быть описан следующей системой уравнений:

$$\frac{d^2 \mu_l(t)}{dt^2} + 2\beta_l \frac{d\mu_l(t)}{dt} + \omega_{0l}^2 \mu_l(t) = \frac{2e^2}{m_e} \left(E_0(t) - \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^4 \mu_i(t) N \right), \quad (10)$$

$$l = \overline{1,4}.$$

На основании модели (10) частотные характеристики комплексных диэлектрической проницаемости и поляризуемостей электронных орбит будут следующими:

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) &= 1 + \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^4 \alpha'_i(\omega) N, \quad \epsilon''(\omega) = \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^4 \alpha''_i(\omega) N, \\ \alpha'_l(\omega) &= 2e^2/m_e \frac{\omega_{0l}^2 - \omega^2}{(\omega_{0l}^2 - \omega^2)^2 + (2\beta_l \omega)^2}, \quad l = \overline{1,4}, \\ \alpha''_l(\omega) &= 2e^2/m_e \frac{2\beta_l \omega}{(\omega_{0l}^2 - \omega^2)^2 + (2\beta_l \omega)^2}, \quad l = \overline{1,4}. \end{aligned} \quad (11)$$

Результаты моделирования спектра показателя преломления воды, полученного на базе системы уравнений (10), приведены на рис. 6.

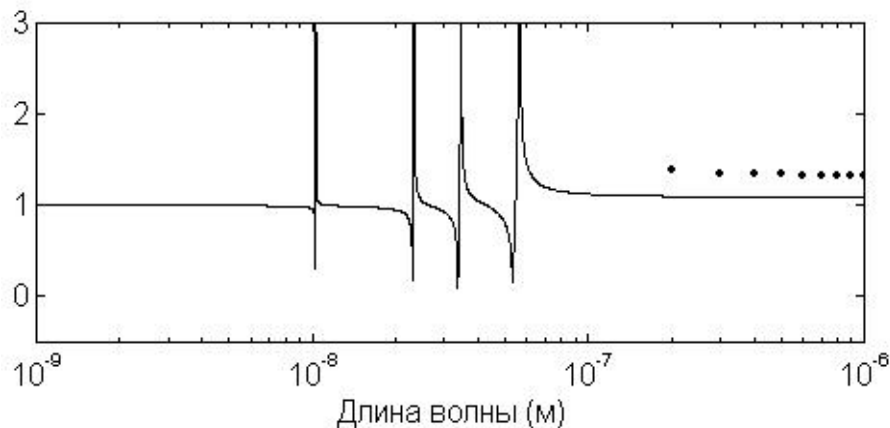


Рис. 6. Результаты моделирования длинноволнового спектра показателя преломления воды по уравнениям (10).

Анализ полученной характеристики на фоне результатов экспериментальных измерений показателя преломления воды (рис. 4) свидетельствует о качественном улучшении адекватности расчетного спектра. При этом был получен образ резонанса s -орбитали (для $\lambda=10$ нм), полностью эквивалентный данным физического эксперимента. Однако образы резонансов остальных трех орбит p -орбитали оказались в области длин волн, расположенных несколько левее истинных.

Кроме того, правая часть графика, соответствующая установившемуся режиму, показала, что значения показателя преломления воды, рассчитанные в соответствии с параметрами процессов электронной поляризации ионов, определяемых с помощью модели строения атома по Бору, ниже реальных.

Модификация методики расчета поляризационных параметров

Известно [6], что присоединение электронов к невозбужденному атому, происходящее при образовании иона, приводит к изменению электронной конфигурации его оптической оболочки, вызванному переходом электронов на более выгодные энергетические уровни.

Поэтому для расчета радиусов орбит p -орбитали предлагается использовать формулу:

$$r_l = \frac{(k+1)^2 \hbar^2}{m_e Z_{эф} l e^2}, \quad l = \overline{2,4}. \quad (12)$$

Результаты моделирования спектра показателя преломления воды, полученные с учетом перехода электронов p -орбитали на орбиты следующей электронной оболочки, приведены на рис. 7.

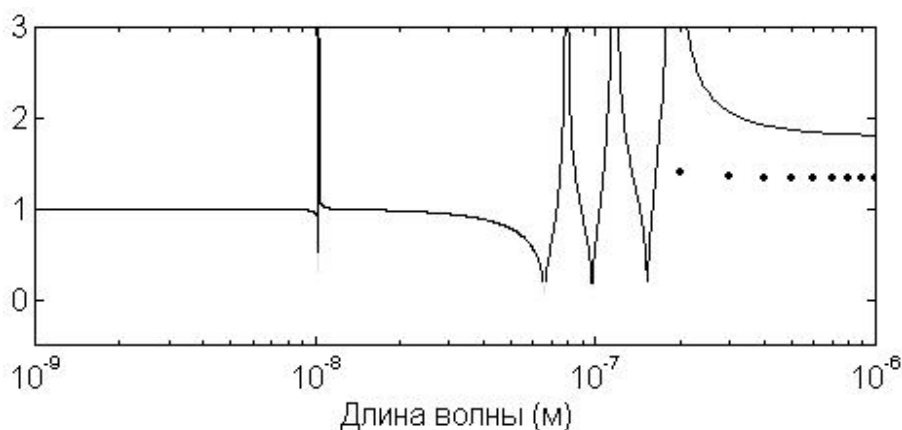


Рис. 7. Результаты моделирования длинноволнового спектра показателя преломления воды, полученные с учетом перехода электронов.

Анализ полученных изменений показал, что моделируемый спектр стал более адекватен его истинному аналогу. Однако его правая часть превысила экспериментальные данные.

Известно [10], что в разных химических соединениях один и тот же ион обладает различной величиной эффективного заряда, действующего на его молекулярных соседей. Учитывая данное обстоятельство, для расчета $Z_{эф}$, действующего на электронные орбиты иона, предлагается несколько модифицировать методику Слейтора, оставив ее без изменений применительно к электронам, эквивалентным невозбужденному состоянию атома. Нужно подобрать такие значения для экранирующих вкладов оптических электронов, которые позволят добиться наибольшей эффективности моделирования рассматриваемого спектра. Решение поставленной задачи параметрического синтеза, выполненное в рамках проведения вычислительного эксперимента, дало следующий результат: наибольшая адекватность моделируемого спектра данным практических измерений (рис. 8) достигается при значениях экранирующих вкладов $2s$ -электронов и $3p$ -электронов, равных соответственно 0,80 и 0,15.

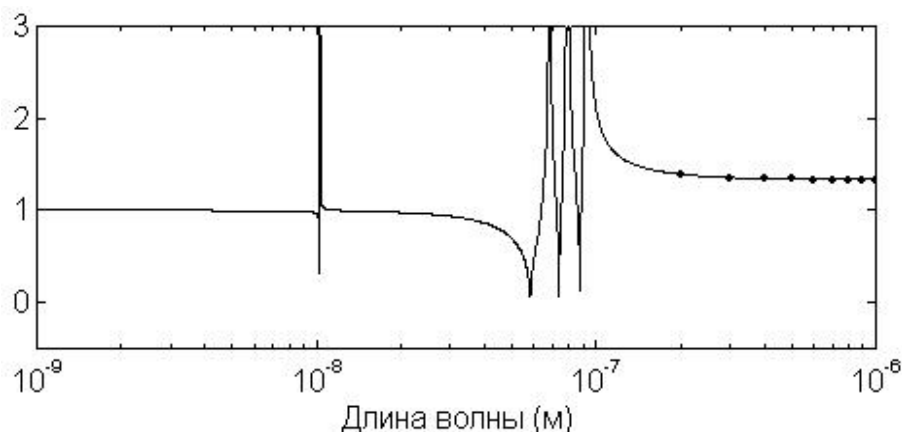


Рис. 8. Результаты моделирования длинноволнового спектра показателя преломления воды, полученные на базе параметрического синтеза.

Оценка эффективности предлагаемой методики показала, что в ее рамках моделируемый спектр стал полностью адекватен его истинному аналогу.

Заключение

Использование уравнения зависимости $n(\omega)$ вида (7), модели процесса упругой электронной поляризации вещества, учитывающей электронную конфигурацию ионов (10), и модифицированной методики Слейтора для определения величины эффективного заряда ядра, действующего на оптические электроны, позволило аналитически получить длинноволновый спектр показателя преломления воды (рис. 8), практически эквивалентный экспериментальным данным (рис. 4).

Рассмотренная возможность применения модифицированной формулы Борна для определения радиусов электронных орбит сделала подход к решению задачи моделирования поляризационных характеристик материалов более системным, поскольку отпала необходимость в использовании таблиц ионных радиусов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.
2. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975.
3. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред: Справочник. Л.: Химия, 1984.
4. Еремин И.Е., Костюков Н.С. Построение модели процесса поляризации диэлектриков с помощью обратных связей // Информатика и системы управления. 2001. № 1. С. 45-53.
5. Еремин И.Е., Костюков Н.С. Построение кибернетической модели оптического показателя преломления // Информатика и системы управления. 2001. № 2. С. 42-49.
6. Эткинс П. Кванты: Справочник концепций. М.: Мир, 1977.
7. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: ИИЛ, 1950.
8. Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1983.
9. Полторак О.М., Ковба Л.М. Физико-химические основы неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1984.
10. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. Н. Новгород: Изд-во НГУ, 1993.

Статья представлена к публикации членом редколлегии А.В. Бушмановым.