



При рассмотрении модели взаимодействия границ зерен кристаллической фазы и аморфной матрицы под действием нейтронного облучения учтены флюенс нейтронного облучения и потенциал взаимодействия налетающей частицы с атомами вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костюков Н.С., Астапова Е.С., Пивченко Е.Б. и др. Механическая и электрическая прочность и изменение структуры при облучении. – М.: Наука, 2003.
2. Паринов И.А. Особенности мониторинга микроструктурных и прочностных свойств керамики // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – Вып.10.
3. Трушин Ю.В. Физическое материаловедение. – СПб.: Наука, 2000.
4. Кирсанов В.В. ЭВМ-эксперимент в атомном материаловедении. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
5. Емалетдинов А.К. Физическая модель взаимодействия зернограничных и решеточных дислокаций // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – Вып.10.

Статья представлена к публикации членом редколлегии Е.С. Астаповой.

УДК 621.315

© 2006 г. **И.Е. Еремин**, канд. физ.-мат. наук,

С.А. Цаплина

(Амурский государственный университет, Благовещенск)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК УПРУГОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛЮОРИТА. I

Рассматривается имитационное моделирование диэлектрических свойств ионного кристалла CaF_2 в области установления процессов упругой электронной поляризации. В первой части работы показана связь визуальных моделей электронной конфигурации частиц со спектрами диэлектрической проницаемости рассматриваемого материала.

Введение

Упругая электронная поляризация занимает обособленное место среди всего разнообразия физических явлений, вызванных в диэлектрике действием внешнего электрического поля. Во-первых, она свойственна любым диэлектрическим материалам независимо от их структуры и агрегатного состояния. Во-вторых, процессы данного вида обладают наименьшим вре-

менем установления по сравнению со всеми другими типами поляризации, что позволяет явно выделить их вклад в общее поляризованное состояние образца. Последнее обстоятельство оказывается весьма существенным с точки зрения достоверности оценок адекватности математических моделей, описывающих механизмы поляризации заряженных частиц.

Выбор в качестве объекта исследований ионного кристалла CaF_2 (флюорита) обусловлен тем, что этот материал вызывает стабильный интерес своими физико-химическими свойствами, а также наличием достаточных экспериментальных данных, отражающих особенности взаимодействия исследуемого вещества с переменным электромагнитным излучением в исследуемом диапазоне частот.

Классическая модель строения электронных оболочек ионов

В рамках классической физики диэлектриков рассмотрение упругой электронной поляризации материала ограничивается учетом смещений только внешних (оптических) электронных оболочек составляющих его ионов, которые представляются полыми сферами, заселенными соответствующим количеством электронов, а их размеры связываются с величинами ионных радиусов [1, 2]. При этом значения подобных радиусов так или иначе рассчитываются на основании трактовки плотнейшей сферической упаковки элементарных ячеек ионных кристаллов.

В рассматриваемой структуре типа $AХ_2$ частицы A окружены восемью частицами X , лежащими в вершинах куба, а частицы X – четырьмя частицами A , расположенными по вершинам правильного тетраэдра [3]. Таким образом, позиции частиц Ca^{2+} соответствуют геометрии плотнейшей кубической упаковки, в свою очередь позиции частиц F^- отвечают образуемым тетраэдрическим пустотам.

Известно, что межъядерное расстояние в кристаллическом CaF_2 равно $2,36 \cdot 10^{-10}$ м, а значения ионных радиусов Ca^{2+} и F^- , например, по данным таблицы Гольдшмидта представляют собой соответственно $r_1 = 1,06 \cdot 10^{-10}$ м и $r_2 = 1,33 \cdot 10^{-10}$ м.

Следовательно, на базе графического вывода положений узлов элементарной ячейки флюорита, окруженных сферическими электронными оболочками, размеры которых равны r_1 и r_2 , можно получить визуальную модель электронно-атомной конфигурации разбираемого кристалла, представленную на рис. 1.

В работах [4, 5] было показано, что наиболее адекватным структурным описанием деформационной поляризации кристаллического диэлектрика, вызванной действием переменного электрического поля с малой амплитудой, является кибернетическая модель разбираемых процессов, сформированная с помощью указания объективно существующих обратных связей.

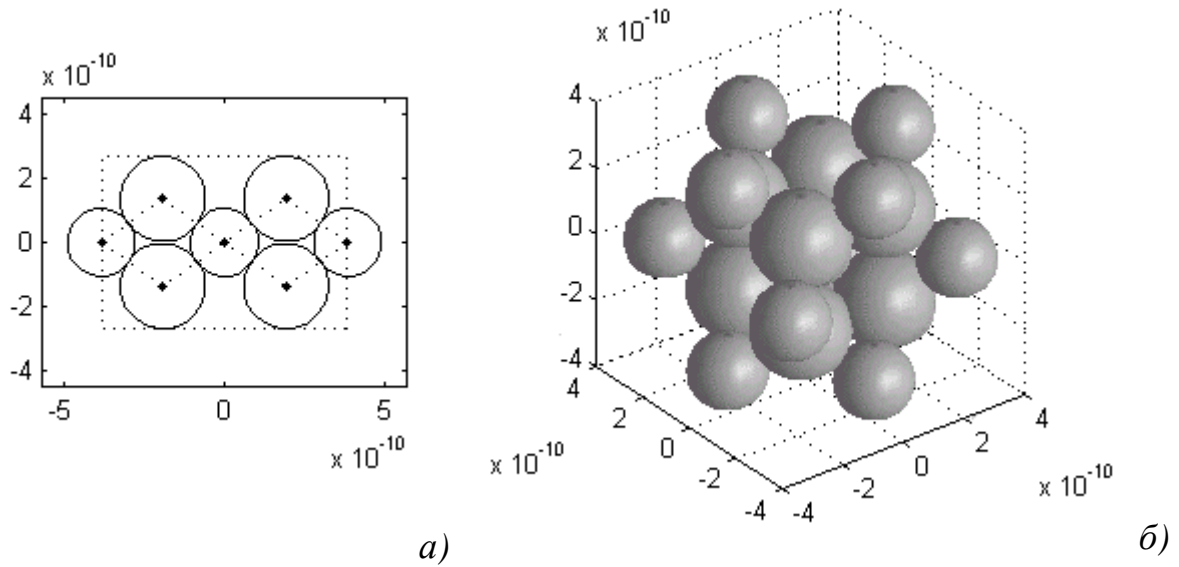


Рис. 1. Визуальная модель электронной конфигурации флюорита, построенная в рамках положений классической теории поляризации: а) – диагональный срез элементарной ячейки; б) – трехмерная модель.

Таким образом, учитывая классическое представление электронной конфигурации частиц, составляющих образец, которое ограничивается наличием только двух разновидностей электронных оболочек, математическая модель процесса упругой электронной поляризации кристалла флюорита может быть представлена следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \mathbf{m}_1(t)}{dt^2} + 2\mathbf{b}_1 \frac{d\mathbf{m}_1(t)}{dt} + \omega_{01}^2 \mathbf{m}_1(t) &= \frac{q_1^2}{m_1} E(t); \\ \frac{d^2 \mathbf{m}_2(t)}{dt^2} + 2\mathbf{b}_2 \frac{d\mathbf{m}_2(t)}{dt} + \omega_{02}^2 \mathbf{m}_2(t) &= \frac{q_2^2}{m_2} E(t); \end{aligned} \quad (1)$$

$$E(t) = E_0(t) - \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^2 \mathbf{m}_i(t) N_i,$$

где $\mu_1(t)$ и $\mu_2(t)$ – функции, описывающие изменения дипольных моментов соответственно положительного и отрицательного ионов; β_1, β_2 и ω_{01}, ω_{02} – коэффициенты затухания и частоты собственных колебаний соответствующих частиц; q_1, q_2 и m_1, m_2 – их заряды и массы; N_i – концентрации частиц каждой разновидности в единице объема; $E(t)$ – напряженность электрического поля, эффективно действующего внутри поляризуемого диэлектрика; $E_0(t)$ – функция напряженности внешнего электрического поля; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Принимая во внимание, что оптические оболочки ионов Ca^{2+} и F^- содержат по восемь электронов каждая, т.е. используя значения $q_1 = q_2 = 8e$ и $m_1 = m_2 = 8m_e$, непосредственно на основании модели (1) можно получить уравнения, описывающие частотные зависимости вещественных состав-

ляющих комплексных поляризуемостей частиц $a'_k(w)$ и комплексной диэлектрической проницаемости образца $e'(w)$, – например, аналогично [4]:

$$a'_k(w) = 8e^2/m_e \frac{w_{0k}^2 - w^2}{(w_{0k}^2 - w^2)^2 + (2b_k w)^2}, \quad k = \overline{1,2};$$

$$e'(w) = 1 + \frac{2}{3e_0} \sum_{i=1}^2 a'_i(w) N_i,$$
(2)

где e и m_e – заряд и масса электрона.

Решение задачи параметрического синтеза выражений (2) в рамках существующих положений физики диэлектриков опирается на использование следующих положений. Во-первых, для нахождения численных значений динамических параметров разбираемых процессов могут быть применены следующие расчетные формулы [6]:

$$w_{0k}^2 = \frac{Q_k e^2}{4\pi e_0 m_e r_k^3}, \quad 2b_k = \frac{m_0 8e^2 w_{0k}^2}{\hbar c m_e}, \quad k = \overline{1,2},$$
(3)

где Q_k – величина эффективного заряда атомного остатка, влияющего на оптическую оболочку частицы, выраженная пропорционально элементарному заряду; r_k – ионный радиус частицы; m_0 – магнитная постоянная; c – скорость света в вакууме.

Во-вторых, при определении значений Q_k можно воспользоваться расчетной методикой Слейтера, сущность которой заключается в установлении постоянной экранирования S , позволяющей вычислить заряд атомного остатка, эффективно действующего на электроны произвольной оболочки частицы, с учетом эффекта экранизации ее атомного ядра внутренними электронами [7]. В рамках этой методики величина S вычисляется с помощью классификации атомных орбиталей по группам ($1s$), ($2s$, $2p$), ($3s$, $3p$), ($3d$), ($4s$, $4p$) и т.д., т.е. представляет собой сумму вкладов, обусловленных электронами каждой из классификационных групп. Если рассматриваемая орбиталь принадлежит некоторой группе X , главное квантовое число которой равно n , то вклады, обусловленные присутствием остальных электронов, будут следующими:

а) вклад электронов, внешних по отношению к группе X , т.е. стоящих справа от X в записи электронной конфигурации, равен нулю;

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

в) если рассматриваемый электрон находится на ns или np -орбитали, то вклад каждого из электронов с главным квантовым числом $n-1$ равен 0,85, а вклад электронов с квантовыми числами $n-2$, $n-3$, ... равен 1,00;

г) если рассматриваются электроны, расположенные на nd или nf -орбиталях, то вклад каждого электрона из групп, предшествующих X в записи электронной конфигурации, равен 1,00.

Таким образом, учитывая, что традиционные формы записи электронных конфигураций ионов Ca^{2+} и F^- представляют собой соответственно $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ и $1s^2 2s^2 2p^6$, а заряды их атомных ядер эквиваленты порядковым номерам исходных атомов в периодической таблице Менделеева, т.е. равны 20 и 9, значения Q_k для каждого из оптических электронов разбираемых частиц могут быть рассчитаны как:

$$\begin{aligned} Q_1 &= 20 - (2 \cdot 1,00 + 8 \cdot 0,85 + 7 \cdot 0,35) = 8,75; \\ Q_2 &= 9 - (2 \cdot 0,85 + 7 \cdot 0,35) = 4,85. \end{aligned} \quad (4)$$

С целью проверки эффективности использования классической трактовки строения электронных оболочек частиц, а также вытекающей на ее основании математической модели процесса упругой электронной поляризации флюорита вида (1) и общепринятого подхода к ее параметрическому синтезу был проведен вычислительный эксперимент. Суть эксперимента заключалась в имитационном моделировании вещественной частотной характеристики комплексной диэлектрической проницаемости исследуемого образца на базе использования выражений (2)-(4) в диапазоне частот внешнего поля от 10^{15} до 10^{19} рад/с, отвечающем области установления рассматриваемых процессов, а также в оценке адекватности расчетной кривой данным практических измерений.

Результаты эксперимента представлены на рис. 2, на котором сплошная линия соответствует имитационной характеристике $\epsilon'(\omega)$ кристалла CaF_2 , а точечный массив отражает физические данные [8].

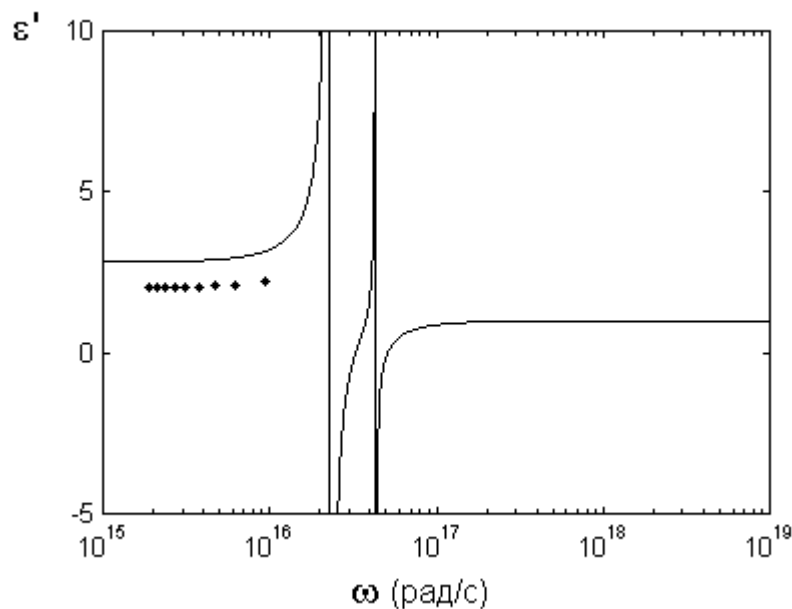


Рис. 2. Результаты моделирования диэлектрических свойств флюорита, полученные на базе классической модели электронных оболочек.

Анализ внешнего вида расчетной характеристики показывает, что использование описанной модели электронной конфигурации частиц оказывается недостаточно эффективным, поскольку полученные на ее основа-

нии значения вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости флюорита превышают ее практически наблюдаемые величины. Кроме того, анализ внешнего вида оптических спектров, измеренных для аналогичных материалов в исследуемой области частот, – например, кристалла LiF [8], обнаруживает наличие не двух, а гораздо большего числа резонансных режимов, что указывает на необходимость реализации физической модели, использующей более сложное представление о строении электронных оболочек ионов.

Модифицированная модель электронных конфигураций частиц

Обстоятельство существования большого числа резонансных выбросов, практически наблюдаемых в области установления процессов упругой электронной поляризации, может быть объяснено алгоритмом заполнения электронных орбит атомов или ионов, являющимся следствием принципа запрета Паули [7], согласно которому любая атомная орбиталь, заданная определенным набором квантовых чисел, может быть заселена не более чем двумя электронами. Следовательно, каждая из электронных оболочек может быть представлена набором ее орбиталей, условно изображенных сферами с различными значениями радиусов, эквивалентными расстояниям между соответствующей электронной парой и атомным остатком.

Таким образом, в рамках подобной трактовки, учитывающей сложное строение каждой, в том числе и оптических, электронной оболочки ионов, а также принимая во внимание количество составляющих их электронных пар, кибернетическая модель совокупности процессов упругой электронной поляризации исследуемого кристалла CaF_2 будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 m_k(t)}{dt^2} + 2b_k \frac{dm_k(t)}{dt} + w_{0k}^2 m_k(t) &= \frac{2e^2}{m_e} E(t), \\ k = \overline{1,9}, \\ \frac{d^2 m_l(t)}{dt^2} + 2b_l \frac{dm_l(t)}{dt} + w_{0l}^2 m_l(t) &= \frac{2e^2}{m_e} E(t), \\ l = \overline{10,14}, \\ E(t) &= E_0(t) - \frac{2}{3e_0} \sum_{i=1}^{14} m_i(t) N_i, \end{aligned} \quad (5)$$

где k и l – индексы, отражающие порядковые номера электронных пар соответственно ионов Ca^{2+} и F^- . В свою очередь, частотные зависимости вещественных составляющих комплексных поляризуемостей частиц и диэлектрической проницаемости образца представляются выражениями:

$$\begin{aligned}
a'_k(w) &= 2e^2/m_e \frac{w_{0k}^2 - w^2}{(w_{0k}^2 - w^2)^2 + (2b_k w)^2}, \quad k = \overline{1,9}; \\
a'_l(w) &= 2e^2/m_e \frac{w_{0l}^2 - w^2}{(w_{0l}^2 - w^2)^2 + (2b_l w)^2}, \quad l = \overline{10,14}; \\
e'(w) &= 1 + \frac{2}{3e_0} \sum_{i=1}^{14} a'_i(w) N_i.
\end{aligned} \tag{6}$$

При определении значений динамических параметров процессов в уравнениях (5) или (6) можно использовать соотношения, аналогичные (3):

$$\begin{aligned}
w_{0k}^2 &= \frac{Q_k e^2}{4\pi e_0 m_e r_k^3}, \quad 2b_k = \frac{m_0 2e^2 w_{0k}^2}{6\pi c m_e}, \quad k = \overline{1,9}; \\
w_{0l}^2 &= \frac{Q_l e^2}{4\pi e_0 m_e r_l^3}, \quad 2b_l = \frac{m_0 2e^2 w_{0l}^2}{6\pi c m_e}, \quad l = \overline{10,14}.
\end{aligned} \tag{7}$$

Очевидно, что в этом случае применение значений ионных радиусов становится невозможным, т.к. они принципиально дают практическую возможность рассматривать только внешние электроны. Для выхода из сложившейся ситуации, т.е. при расчетах радиусов произвольных электронных орбиталей, предлагается использовать формулы, базирующиеся на уравнении первого боровского радиуса:

$$r_k = \frac{n_k^2 \hbar^2}{Q_k e m_e}, \quad k = \overline{1,9}; \quad r_l = \frac{n_l^2 \hbar^2}{Q_l e m_e}, \quad l = \overline{10,14}, \tag{8}$$

где n_k и n_l – главные квантовые числа конкретных электронных орбиталей соответствующих ионов; \hbar – постоянная Планка. Таким образом, единственным вопросом параметрического синтеза, ответ на который необходим для практической реализации имитационного моделирования исследуемого диэлектрического спектра в рамках усложненной модели строения электронных оболочек и требует дополнительного рассмотрения, является решение задачи определения значений эффективных зарядов, действующих на каждую электронную пару.

Учитывая механизм образования любого положительного иона, при котором исходный атом теряет свои валентные электроны – в результате образуется избыточный положительный заряд атомного остатка. Кроме того, происходит вынужденное перераспределение электрических зарядов ядра и электронного облака, т.е. электроны, оставшиеся у положительной частицы, должны переместиться на новые, более выгодные энергетические уровни, как можно ближе к атомному ядру. Поскольку у частицы Ca^{2+} отсутствуют внутренние вакантные орбитали, то в расчетах соответствующих величин Q_k может быть использована типовая методика Слейтера, согласно которой они будут равны:

$$\begin{aligned}
Q_1 &= 20 - (1 \cdot 0,30) = 19,70; \\
Q_2 &= 20 - (2 \cdot 0,85 + 1 \cdot 0,35) = 17,95; \\
Q_3 &= 20 - (2 \cdot 0,85 + 3 \cdot 0,35) = 17,25; \\
Q_4 &= 20 - (2 \cdot 0,85 + 5 \cdot 0,35) = 16,55; \\
Q_5 &= 20 - (2 \cdot 0,85 + 7 \cdot 0,35) = 15,85; \\
Q_6 &= 20 - (2 \cdot 1,00 + 8 \cdot 0,85 + 1 \cdot 0,35) = 10,85; \\
Q_7 &= 20 - (2 \cdot 1,00 + 8 \cdot 0,85 + 3 \cdot 0,35) = 10,15; \\
Q_8 &= 20 - (2 \cdot 1,00 + 8 \cdot 0,85 + 5 \cdot 0,35) = 9,45; \\
Q_9 &= 20 - (2 \cdot 1,00 + 8 \cdot 0,85 + 7 \cdot 0,35) = 8,75.
\end{aligned} \tag{9}$$

Говоря о механизме образования отрицательного иона, следует отметить, что захват исходным атомом дополнительных электронов приводит к образованию избыточного отрицательного заряда электронного облака. При этом перераспределение зарядов вынуждает электроны образовавшейся частицы переходить на соответствующие энергетические уровни, расположенные дальше от ядра. В случае рассмотрения иона F^- , учитывая отсутствие вакантных внешних орбиталей у второй электронной оболочки, можно предположить, что все его оптические электроны будут вынуждены переместиться на следующую оболочку, т.е. запись электронной конфигурации разбираемой частицы примет вид $1s^2 2s^0 2p^0 3s^2 3p^6$. Принимая во внимание факт изначальной применимости типовой методики Слейтера к нейтральным атомам, она требует модификации, которая может быть основана на оптимизации численных значений экранирующих вкладов переместившихся электронов, – например, аналогично использованию метода сканирования, описанного в работе [9]. Тогда значения соответствующих величин Q_l могут быть представлены в виде:

$$\begin{aligned}
Q_{10} &= 9 - (1 \cdot 0,30) = 8,70; \\
Q_{11} &= 9 - (2 \cdot 1,00 + 1 \cdot \sigma); \\
Q_{12} &= 9 - (2 \cdot 1,00 + 3 \cdot \sigma); \\
Q_{13} &= 9 - (2 \cdot 1,00 + 5 \cdot \sigma); \\
Q_{14} &= 9 - (2 \cdot 1,00 + 7 \cdot \sigma),
\end{aligned} \tag{10}$$

где σ – оптимизированное значение экранирующего вклада каждого из оптических электронов. Практическая реализация упомянутого метода сканирования дает значение σ , равное 0,51.

Результаты вычислительного эксперимента, отражающего эффективность математической модели (5), основанной на применении усложненной модели электронного строения кристалла CaF_2 , проведенного на базе использования выражений (6) – (10), отражены на рис. 3.

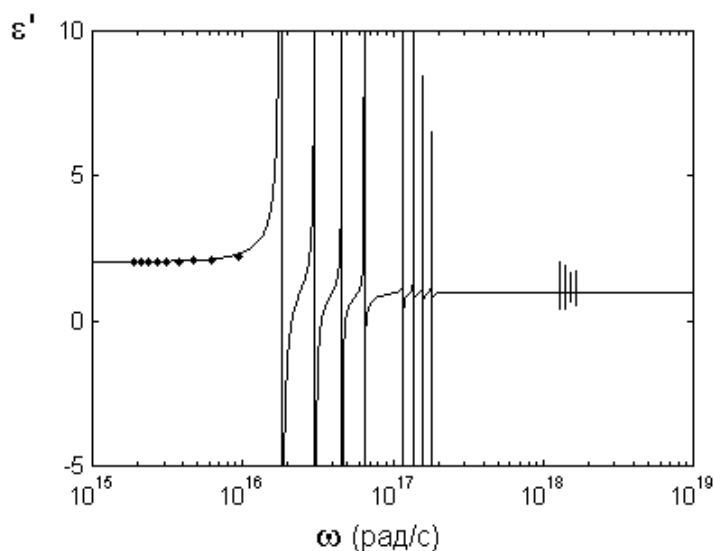


Рис. 3. Результаты моделирования диэлектрических свойств флюорита, полученные на базе усложненной модели электронной конфигурации ионов.

Как видно на приведенном графике, оптимизация значений экранирующих вкладов внешних электронов иона фтора, направленная на достижение максимальной корреспонденции моделируемой кривой данным физического эксперимента в видимой области спектра, позволила получить графические образы четырех резонансных выбросов в ближнем ультрафиолетовом диапазоне частот, которые достаточно близки к реальности. Кроме того, использование сложной модели электронного строения частиц предоставило возможность имитировать резонансные режимы, обусловленные процессами поляризации всех, в том числе и внутренних, электронных оболочек разбираемых ионов.

В свою очередь, использование данных о величинах соответствующих радиусов электронных орбиталей, полученных при проведении описанного выше вычислительного эксперимента, позволяет визуализировать электронно-атомную конфигурацию разбираемого кристалла, отражающую примененную усложненную модель, основанную на рассмотрении каждой электронной пары в отдельности, которая представлена рис. 4.

Как видно из рисунка, усложненная модель электронного строения разбираемого кристалла, приведенная в соответствие с его физически наблюдаемыми диэлектрическими свойствами, несколько отличается от классической трактовки плотнейшей сферической упаковки ионов.

Заключение

Проведенное исследование показало, что используемые трактовки внутреннего строения частиц, составляющих диэлектрик на микроскопическом уровне, существенно влияют на внешний вид его поляризационных спектров. С одной стороны, применяемые модели электронной configura-

ции частиц однозначно определяют количество резонансных выбросов на графиках моделируемых характеристик упругой электронной поляризации; с другой, оптимизация математических описаний исследуемых физических явлений приводит к появлению соответствующих изменений в значениях радиусов электронных орбиталей ионов. Следовательно, полученные визуальные модели электронного строения частиц материала могут рассматриваться в качестве дополнительной характеристики процессов его упругой электронной поляризации.

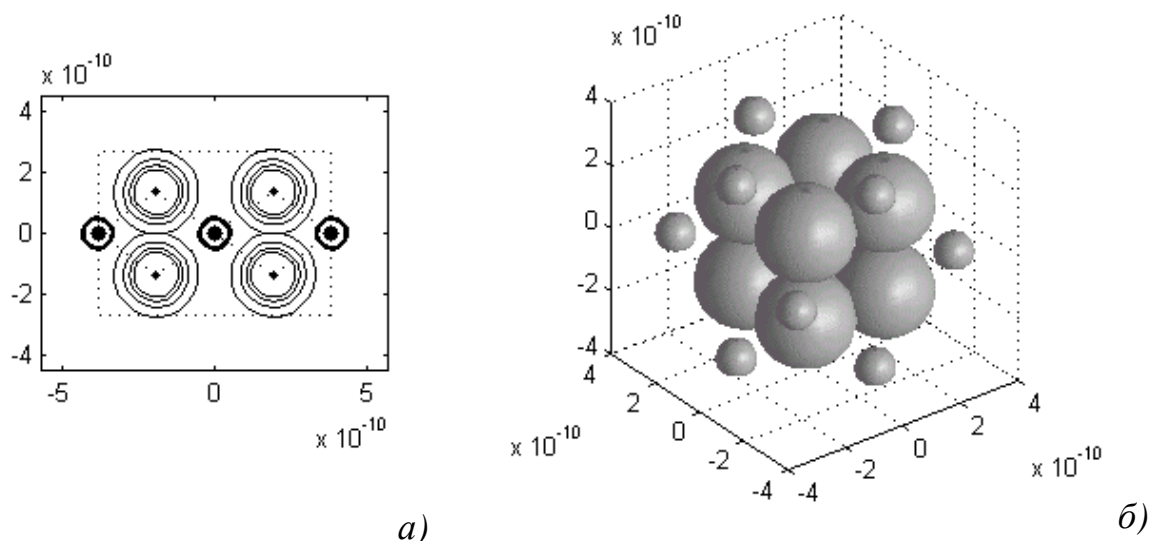


Рис. 4. Визуальная модель электронной конфигурации флюорита, построенная на основании графического вывода орбиталей электронных пар: а) – диагональный срез элементарной ячейки; б) – трехмерная модель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сканави Г.И. Физика диэлектриков: область слабых полей. – М.; Л.: Техтеориздат, 1949.
2. Эткинс П. Кванты: справочник концепций / пер. с англ. – М.: Мир, 1977.
3. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: в 3 т. Т.1 / пер. с англ. – М.: Мир, 1987.
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. Костюков Н.С., Еремин И.Е. Кибернетическая модель процесса упругой электронной поляризации диэлектрика // Электричество. – 2004. – № 1. – С.50-54.
6. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. – М.: Изд-во ин. лит., 1960.
7. Эткинс П.В. Кванты: справочник концепций. – М.: Мир, 1977.
8. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред: Справочник. – Л.: Химия. 1984.
9. Еремин И.Е., Еремина В.В., Костюков Н.С. Моделирование электронно-атомной структуры конденсированных диэлектриков: научно-практическое издание. – Благовещенск: Изд-во АмГУ, 2006.

Статья представлена к публикации членом редколлегии А.Д. Плутенко.