

УДК 538.9-405

© 2009 г. **И.Е. Еремин**, канд. физ.-мат. наук
(Амурский государственный университет, Благовещенск)

КИБЕРНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ. II

Рассматривается совокупность научных положений, сформированных с позиций идеологии кибернетической физики и позволяющих эффективно описывать поляризационные свойства ионных кристаллов. В этой, второй части работы описана системная модель упругой электронной поляризации щелочно-галогидных кристаллов, позволяющая эффективно имитировать детали электронно-атомного строения их элементарных ячеек.

Ключевые слова: нанотехнологии, диэлектрическая проницаемость, квантово-механический расчет, электронная конфигурация.

Введение

В последние десятилетия особое внимание правительственных структур, крупных частных компаний и научно-педагогической общественности всего мира привлекает ситуация, сложившаяся в специфической сфере так называемых «нанотехнологий». Начало этому процессу положил выход в свет проекта «Национальная нанотехнологическая инициатива», подписанного Президентом США в январе 2000 г. Вскоре программы развития нанотехнологий появились в Японии и странах Евросоюза. Отметим, что названные национальные программы определяют главенствующую роль фундаментальных исследований природы наномира и инновационный характер продуктов nanoиндустрии.

Нанотехнологию можно определить как набор методов, основанных на манипуляциях с отдельными атомами и молекулами, т.е. регулировании структуры и состава вещества в масштабах 1-100 нм. При этом использование особенностей материи, характерных на расстояниях указанного порядка, порождает дополнительные, совершенно новые возможности для создания технологических приемов, связанных с электроникой, материаловедением, химией, механикой и многими другими областями науки. Однако принимая во внимание, что в рамках исследований, проводимых на атомарном уровне, имеют место неожиданные и сложные физические явления (квантово-механические эффекты), для успешного развития нанотехнологии особое значение приобретает разработка специальных методов моделирования наносистем. Данная задача является весьма сложной, так как существующие методы моделирования атомных и молекулярных структур оказываются несовершенными и требуется слишком много времени для их прак-

тической реализации. В свою очередь, прогресс в этой области может быть достигнут как за счет улучшения численных методов расчета, так и за счет разработки совершенно новых методик, основанных на принципиально иных подходах [1].

Кибернетическая модель диэлектрической проницаемости

В первой части настоящей работы [2] было показано, что нанометрические характеристики строения решеток щелочно-галоидных кристаллов, а именно, параметры их элементарных ячеек могут быть эффективно определены с помощью стереохимических расчетных формул, использующих значения физической плотности (макроскопического свойства) исследуемых веществ. В свою очередь изучение электронных конфигураций (наноскопических параметров) частиц, образующих разбираемые ячейки, тоже может быть основано на рассмотрении макроскопических поляризационных спектров кристаллов, наблюдаемых в видимой и ультрафиолетовой областях оптического спектра. Очевидно, что результативность подобного подхода изначально определяется адекватностью используемой модели диэлектрической проницаемости материала.

В рамках классической теории поляризации существует уравнение диэлектрической проницаемости Клаузиуса-Мосотти, полученное на базе модели напряженности локального поля Лорентца с помощью достаточно простых алгебраических преобразований и традиционно считающееся наиболее подходящим для расчетов результирующих поляризационных спектров высокосимметричных ионных кристаллов:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \alpha_i N_i, \quad (1)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость материала; K – общее число разновидностей поляризуемых частиц; α_i и N_i – их поляризуемости и концентрации; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Однако практическое использование уравнения (1) показывает, что оно оказывается более или менее результативным только при рассмотрении веществ, обладающих слабо выраженными поляризационными свойствами. Применение же формулы Клаузиуса-Мосотти для вычисления диэлектрической проницаемости активно поляризуемых сред приводит к так называемой катастрофе Мосотти – получению отрицательные значения ε в установившихся режимах поляризационных процессов. При этом общепринятая возможность расширения области применения уравнения типа (1) связывается с необходимостью ввода субъективных поправок к модели локального поля, призванных учесть напряженность микроскопических полей, создаваемых поляризованными частицами, заключенными внутри сферы Лорентца.

В свою очередь в работе [3] было показано, что факт проявления катастрофы Мосотти (т.е. порождающая ее причина) может быть принципиально исключен за счет уточнения причинно-следственных отношений между напряженностями полей, входящих в состав локального поля Лорентца. При этом общая схема его формирования, включая приближение Мосотти, остается целиком соответ-

ствующей ее исходной трактовке. Отметим, что в рамках такого подхода вывод уравнения комплексной диэлектрической проницаемости образца основывается на явном указании обратных связей, объективно возникающих при рассмотрении общей совокупности элементарных поляризационных процессов, вызванных действием переменного электрического поля с малой амплитудой.

Рассмотрим процедуру математического вывода кибернетической модели комплексной диэлектрической проницаемости конденсированного образца. Как известно, процессы электрической поляризации заряженных частиц, составляющих любой диэлектрический материал на микроскопическом уровне, вызванные действием слабого переменного электромагнитного поля, могут быть достаточно адекватно описаны линейными уравнениями вынужденных гармонических колебаний с трением. Таким образом, в рамках трактовки механизма формирования локального поля Лорентца с учетом приближения Мосотти совокупность разбиаемых физических явлений может быть выражена соотношениями:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \mu_k(t)}{dt^2} + 2b_k \frac{d\mu_k(t)}{dt} + \omega_{0k}^2 \mu_k(t) &= \frac{q_k^2}{m_k} E(t), \quad k = \overline{1, K}; \\ E(t) &= E_0(t) - E_1(t) + E_2(t) + E_3(t); \\ E_1(t) &= \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \mu_i(t) N_i, \quad E_2(t) = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \mu_i(t) N_i, \quad E_3(t) = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\mu_k(t)$ – функции индуцированных дипольных моментов частиц каждой разновидности; b_k и ω_{0k} – коэффициенты затухания и частоты их собственных колебаний; q_k и m_k – заряды и массы частиц; K – общее число разновидностей частиц, составляющих конкретно рассматриваемый образец; $E(t)$ – функция напряженности локального поля; $E_0(t)$ - $E_3(t)$ – функции напряженности его составляющих; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; N_i – объемные концентрации частиц.

Оценивая систему уравнений (2) с кибернетической точки зрения, можно заметить, что она представляет собой описание некоторой замкнутой линейной системы управления с отрицательной обратной связью. Следовательно, для нахождения выражений комплексных поляризационных характеристик как отдельных частиц, так и всего образца в целом оказывается целесообразным использовать математический аппарат передаточных функций и их частотных аналогов. Реализация математических преобразований, общепринятых для теории управления, позволяет представить исходные дифференциальные зависимости в эквивалентной алгебраической форме записи через их передаточные функции:

$$\begin{aligned} \mu_k(s) &= W_k(s)E(s), \quad W_k(s) = \frac{q_k^2/m_k}{s^2 + 2b_k s + \omega_{0k}^2}, \quad k = \overline{1, K}; \\ E(s) &= W_\varepsilon(s)E_0(s), \quad W_\varepsilon(s) = \frac{1}{1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K W_i(s)N_i}, \end{aligned} \quad (3)$$

где s – комплексная переменная; $\mu_k(s)$, $E(s)$ и $E_0(s)$ – изображения по Лапласу функций $\mu_k(t)$, $E(t)$ и $E_0(t)$; $W_k(s)$ и $W_\varepsilon(s)$ – введенные передаточные функции.

Анализ частотных аналогов передаточных функций $W(s)$, отображающих процессы упругой поляризации отдельных частиц, показывает, что они по определению являются эквивалентами их комплексных поляризуемостей $\alpha(j\omega)$. В свою очередь, оценивая найденную передаточную функцию $W_\varepsilon(s)$, описывающую рассогласование напряженностей внешнего и локального полей, приходится констатировать, что в физике диэлектриков она не рассматривается, поскольку традиционно используется обратная ей зависимость комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(j\omega) = E_0(j\omega)/E(j\omega)$. Однако учитывая, что числитель частотной передаточной функции по рассогласованию $W_\varepsilon(j\omega)$ равен единице, оказывается возможным рассматривать в качестве $\varepsilon(j\omega)$ ее знаменатель. Следовательно, непосредственно на основании исходной модели общей совокупности процессов поляризации вида (2) вытекает «кибернетическая модель» его комплексной диэлектрической проницаемости вида:

$$\varepsilon(j\omega) = 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \alpha_i(j\omega) N_i. \quad (4)$$

В заключение данного раздела отметим, что полученное выражение $\varepsilon(j\omega)$, несмотря на его схожесть с аналогичным уравнением Друде-Борна, основанным на модели напряженности среднего макроскопического поля, является полностью оригинальным, так как вывод формулы (4) был реализован на базе модели локального поля Лорентца. В свою очередь структура кибернетического выражения $\varepsilon(j\omega)$ принципиально исключает возможность проявления вышеупомянутой вычислительной «катастрофы», характерной для уравнения диэлектрической проницаемости Клаузиуса-Мосотти.

Системная модель процесса упругой электронной поляризации

Как было показано в работах [4, 5], наиболее эффективное математическое описание электронной поляризации ионных кристаллов может быть сформировано с учетом сложного строения электронных оболочек составляющих их ионов, представляющих собой совокупности сферических орбит конкретных электронных пар. Разберем принцип построения подобной (системной) модели на примере рассмотрения процессов упругой электронной поляризации типичного щелочно-галогенидного кристалла – каменной соли $NaCl$.

Учитывая, что электронные конфигурации ионов Na^+ и Cl^- включают в себя соответственно 5 и 9 пар электронов, исходное описание всего набора разбираемых процессов имеет вид:

$$\frac{d^2 \mu_k(t)}{dt^2} + 2b_k \frac{d\mu_k(t)}{dt} + \omega_{0k}^2 \mu_k(t) = \frac{2e^2}{m_e} E(t), \quad k = \overline{1, 14}; \quad (5)$$

$$E(t) = E_0(t) - \frac{2}{3\varepsilon_0} N \sum_{i=1}^{14} \mu_i(t),$$

где k – номера электронных пар частиц Na^+ (с 1-го по 5-й, начиная с 1s-орбитали) и Cl^- (с 6-го по 14-й); e и m_e – заряд и масса электрона; N – концентрация формульных единиц кристалла $NaCl$.

Типовые преобразования представленной системы уравнений позволяют получить вещественную частотную характеристику комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(\omega)$ исследуемого вещества, имеющую место в области установления процессов его упругой электронной поляризации:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} N \sum_{i=1}^{14} \alpha_i'(\omega);$$

$$\alpha_i'(\omega) = \frac{e^2}{m_e} \cdot \frac{\omega_{0k}^2 - \omega^2}{(\omega_{0k}^2 - \omega^2)^2 - (2b_k \omega)^2}, \quad k = \overline{1, 14},$$
(6)

где $\alpha_i'(\omega)$ – вещественные частотные характеристики комплексной поляризуемости конкретных электронных пар.

В свою очередь, численные значения динамических параметров процессов поляризации каждой пары электронов могут быть рассчитаны по формулам:

$$\omega_{0k}^2 = \frac{Q_k e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e r_k^3}; \quad 2b_k = \frac{2e^2 \mu_0 \omega_{0k}^2}{6\pi c m_e}, \quad k = \overline{1, 14},$$
(7)

где Q_k – эффективный заряд атомного ядра иона, действующий на электронную пару с учетом эффекта его экранизации, создаваемого внутренними электронами; r_k – радиус электронной орбитали; μ_0 – магнитная проницаемость вакуума; c – скорость света в вакууме.

Следует отметить, что в классической теории поляризации для описания геометрических размеров ионов обычно используются значения ионных радиусов, отражающие величины только внешних границ электронных оболочек частиц. Структура же системной модели упругой электронной поляризации требует детального рассмотрения всех имеющихся электронных пар – как внешних, так и внутренних. Решение возникшей задачи обуславливает необходимость привлечения для определения радиусов электронных орбиталей некоторых элементов квантовой теории. При этом требуемые квантово-механические расчеты могут быть реализованы с помощью формулы:

$$r_k = \frac{n_k^2}{Q_k} r_0, \quad k = \overline{1, 14},$$
(8)

где n_k – главное квантовое число конкретной электронной орбитали; r_0 – величина первого боровского радиуса.

Значения эффективного заряда атомного остатка, действующего на отдельную электронную пару, могут быть установлены на базе методики, предложенной Слэтером. Учитывая, что названный метод расчета изначально применим к описанию орбиталей многоэлектронных атомов, его эффективное использование при рассмотрении их химических соединений подразумевает необходимость учета механизмов ионизации. Известно, что потеря исходными атомами щелочного металла своих валентных электронов (образование катионов) не вызывает изменения электронных конфигураций образовавшихся атомных остатков. С другой стороны, захват освободившихся электронов атомами галоида (образование анионов) приводит к переходу их внешних электронов на новые энергетические,

более выгодные уровни, оставляя без изменений структуру внутренних электронных оболочек. Таким образом, единственной величиной, требующей дополнительного рассмотрения в рамках предлагаемого параметрического синтеза разбираемой модели упругой электронной поляризации, оказывается экранирующий вклад оптических электронов аниона.

В свою очередь численное значение σ^* выделенной величины может быть оптимизировано за счет сканирования соответствующего ему минимума интегральной ошибки между расчетным спектром вещественной частотной характеристики комплексной диэлектрической проницаемости исследуемого кристалла и ее физическим измеренным аналогом. Результаты имитационного моделирования $\varepsilon'(\omega)$ каменной соли, соответствующие оптимизированному значению экранирующего вклада оптических электронов аниона хлора, равному 0,380, представлены на рис. 1, на котором сплошная линия – это расчетный спектр, а точечный массив отражает контрольные данные [6].

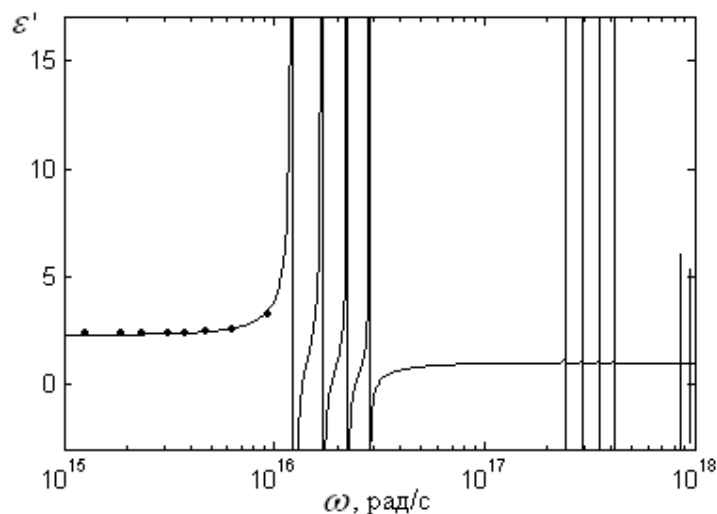


Рис. 1. Имитационный диэлектрический спектр $NaCl$ ($\sigma^* = 0,380$).

Как видно из приведенного графика, оптимизация значения σ^* оптических электронов аниона позволяет получить диэлектрический спектр ионного кристалла, практически адекватный его свойствам в области установления процессов упругой электронной поляризации; следовательно, их системная модель является весьма эффективной. Необходимо отметить, что найденная величина дает возможность изображения электронной конфигурации рассматриваемого кристалла, представленной линейной комбинацией орбиталей электронных пар всех его частиц, выводимых на фоне строения атомного каркаса элементарной кристаллической ячейки (рис. 2).

Кроме того, расчетные величины внешних электронных пар катиона и аниона позволяют получить ее трехмерную визуализацию (рис. 3). Анализ полученных изображений подтверждает их достаточное теоретическое соответствие принятому истолкованию ионного вида химической связи. При этом полученная модель электронной конфигурации частиц, образующих кристалл каменной соли, отличается от трактовки их плотнейшей упаковки.

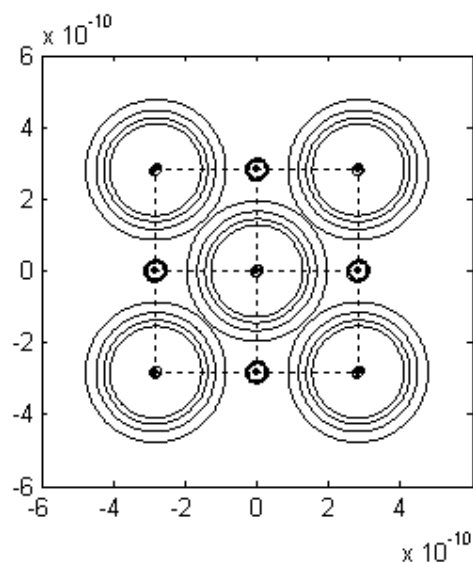


Рис. 2. Расчетная электронная конфигурация кристалла *NaCl*.

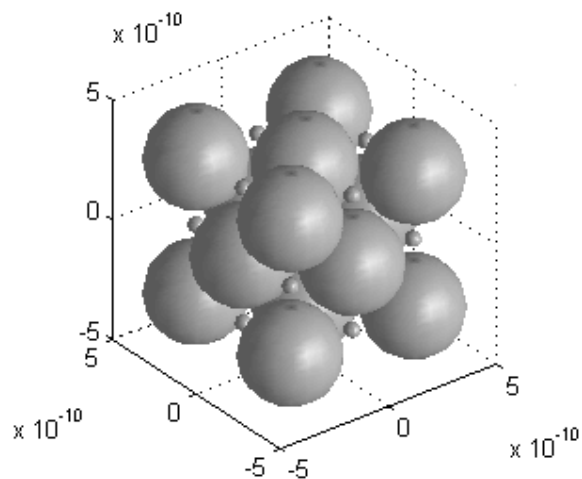


Рис. 3. Визуализация элементарной кристаллической ячейки *NaCl*.

Принимая во внимание объективное обстоятельство строгого соответствия эффективно моделируемого диэлектрического спектра ионного кристалла расчетной электронной конфигурации составляющих его частиц, можно констатировать, что представленные изображения должны рассматриваться в качестве дополнительной характеристики упругой электронной поляризации материала.

Закономерность изменения величины экранирующих вкладов

В работе [7] была выявлена закономерность изменения величины σ^* галоидофтора, зависящая от вида соединений с ним катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Анализ полученных оптимизированных значений экранирующих вкладов оптических электронов аниона показал, что их регулярность оказывается связанной с периодическими зависимостями свойств химических элементов, систематизированных таблицей Менделеева.

Рассмотрим решение аналогичной задачи применительно к щелочно-галогидным кристаллам хлора. Достаточно очевидно, что возможность оптимизации величины σ^* с помощью вышеупомянутого метода сканирования целиком зависит от наличия массивов контрольных точек. В случае рассматриваемых веществ, требуемые данные реальных физических измерений, исключая уже рассмотренный кристалл каменной соли, были найдены только для хлоридов калия KCl и рубидия $RbCl$ [8]. Результаты имитационного моделирования их поляризационных характеристик, полученные в рамках вышеописанной методики расчетов, представлены на рис. 4 и 5.

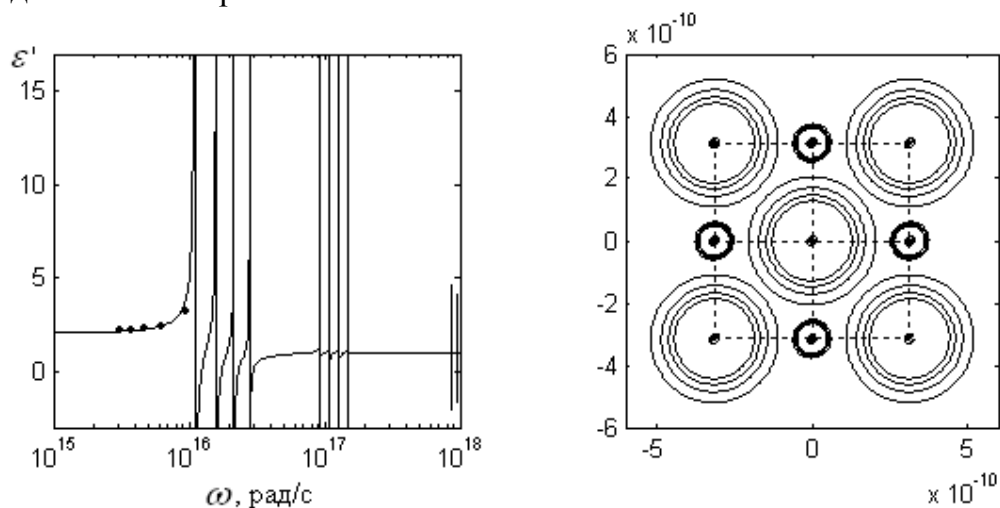


Рис. 4. Характеристики упругой электронной поляризации KCl ($\sigma^* = 0,410$).

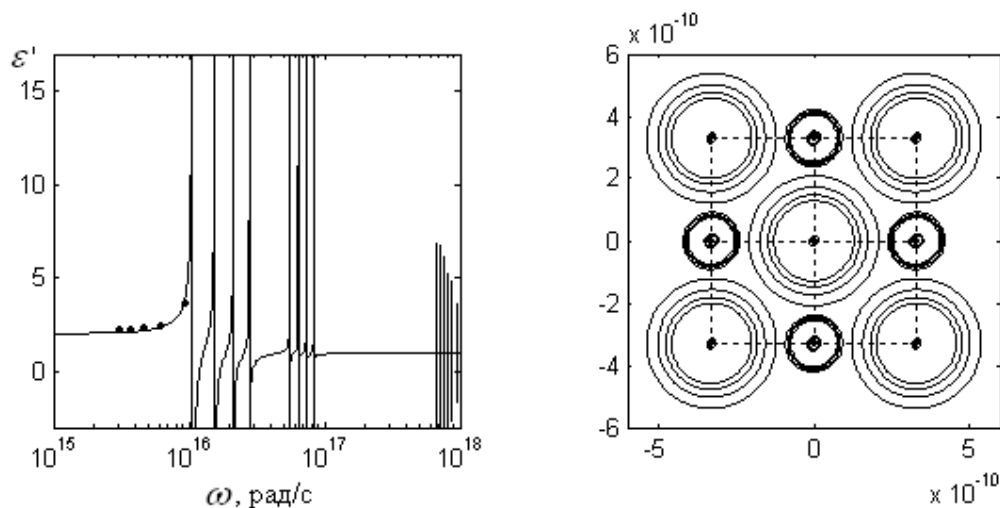


Рис. 5. Характеристики упругой электронной поляризации $RbCl$ ($\sigma^* = 0,420$).

Оценка представленных графиков показывает, что единый подход к оптимизации значений σ^* аниона хлора позволяет эффективно моделировать как частотные зависимости вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов, так и их соответствующие электронные конфигурации. Следовательно, предлагаемая модель упругой электронной поляризации, оставаясь достаточно эффективной, оказывается еще и вполне универсальной.

Недоступность контрольных данных о подробных поляризационных спектрах кристаллов хлоридов лития $LiCl$ и цезия $CsCl$, оставшихся не рассмотренными в анализируемой группе веществ, обуславливает необходимость попытки экстраполяции отвечающих им величин экранирующих вкладов оптических электронов аниона хлора. Решение возникшей задачи может быть реализовано на базе использования линейной квадратичной функции, связывающей σ^* с номером периода таблицы Менделеева, в котором располагается исходный атом конкретного катиона, находимой путем аппроксимации ее ранее сканированных значений:

$$\sigma^*(p) = -0,01p^2 + 0,1p + 0,17, \quad (9)$$

где p – номера периодов таблицы Менделеева для исходных атомов катионов.

Результаты имитационного моделирования поляризационных характеристик последней пары разбираемых кристаллов, полученные в рамках применяемой методики расчетов, представлены на рис. 6 и 7.

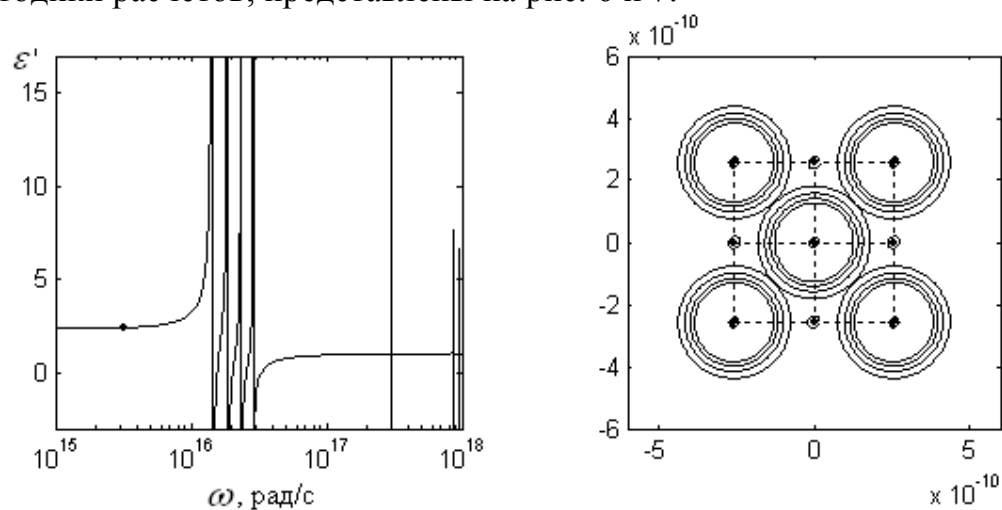


Рис. 6. Характеристики упругой электронной поляризации $LiCl$ ($\sigma^* = 0,330$).

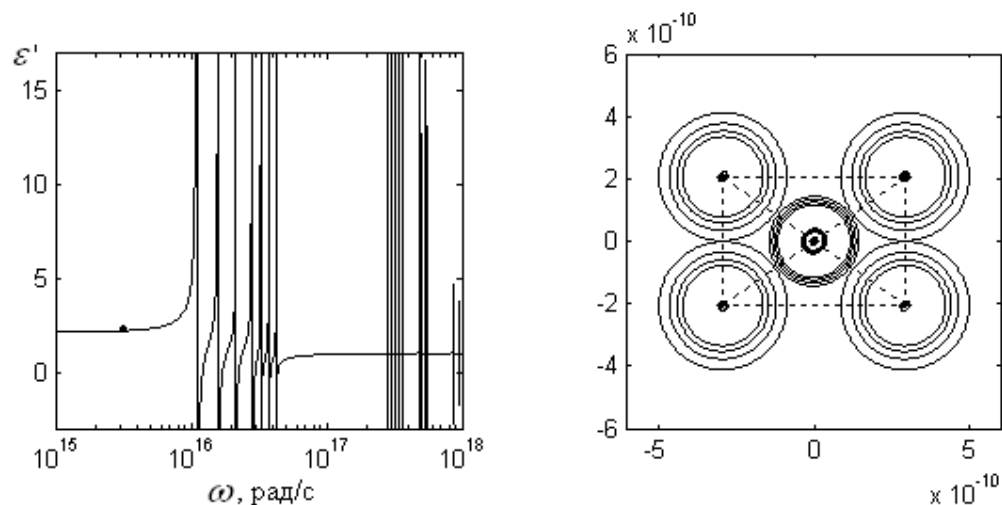


Рис. 7. Характеристики упругой электронной поляризации $CsCl$ ($\sigma^* = 0,410$).

Анализ представленных графиков показывает, что найденные значения σ^* хорошо соотносятся с реальными физическими свойствами кристаллов.

Во-первых, имитационные диэлектрические характеристики разбираемых веществ довольно точно соответствуют квадрату значения оптического показателя преломления монохромного излучения с длиной волны 589,3 нм [8], отмеченному на графиках точкой. Во-вторых, полученные расчетные электронные конфигурации кристаллов *LiCl* и *CsCl* оказываются практически близкими к трактовке наиболее плотной упаковки анионов. При этом для любых других величин σ^* , превышающих их экстраполированные значения, будет наблюдаться перекрывание электронных оболочек анионов хлора, что противоречит общепринятой теории строения ионных кристаллов.

Заключение

Принимая во внимание требуемую детальность проработки общей последовательности решения задач структурного и параметрического синтезов модели упругой электронной поляризации ионных кристаллов, можно констатировать, что предлагаемая методика соответствующих прикладных расчетов оказывается достаточно универсальной, т.е. доведенной до инженерного уровня. Таким образом, ее практическое использование позволяет эффективно моделировать поляризационные характеристики как оставшихся групп щелочно-галогидных кристаллов, так и других химических соединений, обладающих ионным типом связи.

В свою очередь представившаяся возможность визуализации электронной конфигурации частиц, образующих ионные кристаллы, может оказаться весьма полезной для дальнейшего развития теоретических основ физики конденсированного состояния, используемых при разработке нанотехнологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кобаяси Н.* Введение в нанотехнологию. – М.: Бинум, 2007.
2. *Еремин И.Е.* Кибернетическая теория поляризации щелочно-галогидных кристаллов. I // Информатика и системы управления. – 2009. – № 1(19). – С. 40-45.
3. *Костюков Н.С., Еремин И.Е.* Кибернетическая модель процесса упругой электронной поляризации диэлектрика // Электричество. – 2004. – № 1. – С. 50-54.
4. *Костюков Н.С., Еремин И.Е., Оверчук В.А.* Системная модель упругой электронной поляризации кристалла фторида лития // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 33-38.
5. *Костюков Н.С., Еремин И.Е.* Моделирование диэлектрического спектра кварца в области установления процессов электронной поляризации // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т. 51, № 11. – С. 32-38.
6. *Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В.* Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. – Л.: Химия, 1984.
7. *Еремин И.Е., Цаплина С.А.* Моделирование электронной поляризации кристаллических соединений фтора // Информатика и системы управления. – 2007. – № 2(14). – С. 67-78.
8. *Воробьев А.А.* Ионные и электронные свойства щелочно-галогидных кристаллов. – Томск: ТГУ, 1968.

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

E-mail:

Еремин И.Е. – marinecops@mail.ru.