УДК 519.713

© 2020 г. **В.В. Еремина**, канд. физ.-мат. наук,
О.В. Жилиндина, канд. техн. наук
(Амурский государственный университет, Благовещенск),
Е.А. Подолько, канд. физ.-мат. наук
(Дальневосточный государственный аграрный университет, Благовещенск)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ КЕРАМИК. II

Рассматривается эффективность математического моделирования эксплуатационных частотных спектров композиционных материалов, обусловленных процессами упругой электронной поляризации. Во второй части работы представлены результаты моделирования электронных свойств чистых оксидов.

Ключевые слова: компонентный состав, диэлектрическая проницаемость, кибернетическая модель, электронная поляризуемость, экранирующий вклад.

DOI: 10.22250/isu.2021.67.66-74

Введение

В первой части работы была рассмотрена кибернетическая модель упругой электронной поляризации, наиболее пригодная для имитационного моделирования диэлектрических спектров композиционных электротехнических керамик, образованных кристаллическими оксидами [1].

Как известно, 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 временем 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 [2 – 13].

Таким образом, достаточно очевидно, что общая результативность теоретических расчетов электронных свойств конкретных керамических образцов целиком и полностью определяется адекватностью теоретического описания соответствующих параметров их отдельных компонент [14 – 16].

Системная модель электронной поляризации вещества

Явление упругой электронной поляризации вещества, заключающееся в вынужденном смещении электронных облаков его частиц относительно их атомных остатков и происходящее под воздействием приложенного электрического поля, – аддитивное свойство любого материала, независимо от его структуры и агрегатного состояния. Способность атомов и молекул к деформации электронных оболочек обеспечивает принципиальную возможность образования конденсированного состояния вещества за счет перераспределения электронной плотности между его частицами и возникновения сил их взаимного притяжения. Тем самым благодаря электронной поляризуемости, изначально присущей атомам и молекулам, в природе реализуется принцип самоорганизации, который прослеживается в форме последовательного усложнения цепочки «атом → молекула → вещество». Отметим, что подобная теоретическая схема, рассматриваемая в обратной последовательности, может быть принята в качестве концептуальной основы исследования атомно-молекулярного строения вещества [17].

В работах [18 – 20] было показано, что наиболее эффективным математическим описанием процесса упругой электронной поляризации идеального ионного кристалла является системная модель вынужденных колебаний общей совокупности орбиталей отдельных электронных пар составляющих его частиц, которая может быть представлена в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\mu_l(t)}{dt^2} + 2\beta_l \frac{d\mu_l(t)}{dt} + \omega_{0l}^2 \mu_l(t) &= \frac{2e^2}{m_e} E(t) \quad l = \overline{1, L}; \\ \frac{d^2\mu_f(t)}{dt^2} + 2\beta_f \frac{d\mu_f(t)}{dt} + \omega_{0f}^2 \mu_f(t) &= \frac{2e^2}{m_e} E(t), \quad f = \overline{L+1, L+F}; \\ E(t) &= E_0(t) - \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^{L+F} \mu_i(t) N_i, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\mu_l(t)$ и $\mu_f(t)$ – функции, описывающие изменения дипольных моментов электронных пар соответственно отрицательного и положительного ионов; L и F – количества электронных пар в конфигурации каждого из ионов; β_l , β_f и ω_{0l} , ω_{0f} – коэффициенты затухания и частоты их собственных колебаний; e и m_e – заряд и

масса электрона; $E_0(t)$ и $E(t)$ – функции напряженности внешнего и эффективного полей; N_i – концентрации ионов; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Определение концентраций частиц, составляющих чистые вещества, не представляет затруднений и может быть выполнено на основании значений их химической формулы, физической плотности и молекулярной массы. Например, для двухатомных кристаллов типа A_xB_y расчетные формулы имеют вид:

$$N_A = \frac{\rho}{(m_A x + m_B y) a_{em}} x; N_B = \frac{\rho}{(m_A x + m_B y) a_{em}} y, \quad (2)$$

где ρ – плотность кристалла при нормальных условиях; m_A и m_B – атомные массы его ионов; a_{em} – постоянная атомной единицы массы.

На основании выражений вида (1) непосредственно вытекают следующие уравнения комплексной поляризуемости $\alpha_k(j\omega)$ электронных пар каждой из частиц образца, а также его комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(j\omega)$:

$$\alpha_k(j\omega) = \frac{2e^2/m_e}{\omega_{0k}^2 - \omega^2 + j2\beta_k\omega}, \quad k = \overline{1, L+F}; \quad (3)$$

$$\epsilon(j\omega) = 1 + \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^{L+F} \alpha_i(j\omega) N_i.$$

В свою очередь, значения динамических параметров рассматриваемых процессов могут быть рассчитаны по формулам:

$$\omega_{0k}^2 = \frac{Q_k e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r_k^3}; \quad (4)$$

$$2\beta_k = \frac{2e^2 \mu_0 \omega_{0k}^2}{6\pi c m_e}, \quad (5)$$

где Q_k – эффективный заряд атомного остатка, влияющий на конкретную электронную пару; r_k – ее радиус; μ_0 – магнитная постоянная; c – скорость света в вакууме. При этом для определения радиусов электронных орбит можно использовать формулу, основывающуюся на уравнении первого боровского радиуса:

$$r_k = \frac{n_k^2 \hbar^2}{Q_k e^2 m_e}, \quad (6)$$

где n_k – главное квантовое число соответствующей электронной оболочки; $\hbar$ – постоянная Планка.

Таким образом, единственным параметром, требующим дополнительного рассмотрения, оказывается величина эффективного заряда, влияющего на каждую электронную пару. Выделенная задача может быть решена в рамках традиционной методики описания атомных орбиталей многоэлектронных атомов Слэйттера,

модифицированной для внешних (оптических) электронов аниона кислорода O^{-2} , с учетом механизма его образования:

$$\begin{aligned} Q_{L-3} &= 8 - \left(\sum_{i=1}^{L-4} z_i \sigma_i + 1 \cdot \sigma^* \right); & Q_{L-2} &= 8 - \left(\sum_{i=1}^{L-4} z_i \sigma_i + 3 \cdot \sigma^* \right); \\ Q_{L-1} &= 8 - \left(\sum_{i=1}^{L-4} z_i \sigma_i + 5 \cdot \sigma^* \right); & Q_L &= 8 - \left(\sum_{i=1}^{L-4} z_i \sigma_i + 7 \cdot \sigma^* \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где z_i и σ_i – количество внутренних электронов и значения их, экранирующие вклады по Слэйтеру; σ^* – оптимизированная величина экранирующих вкладов оптических электронов отрицательного иона.

В свою очередь для определения численных значений величины σ^* можно использовать метод сканирования интегральной ошибки между имитационным спектром вещественной частотной характеристики комплексной диэлектрической проницаемости кристалла $\varepsilon'(\omega)$ и ее контрольным аналогом, полученным в результате соответствующих физических измерений.

Частотные диэлектрические спектры чистых оксидов

Алгоритм типового метода сканирования, используемого в данном случае для определения величин σ^* , дающих возможность моделировать диэлектрические спектры кристаллов, практически адекватные их наблюдаемым поляризационным свойствам, состоит в реализации следующего итерационного цикла [21, 22].

1. Первоначально оптимизируемым значениям экранирующих вкладов оптических электронов конкретного аниона присваиваются минимальные значения из диапазона, ограниченного типовыми условиями Слэйтера:

$$0,350 \leq \sigma^* \leq 0,850. \quad (8)$$

2. На базе системной модели упругой электронной поляризации анализируемого кристалла, учитывая текущее значение параметра σ^* , рассчитывается его диэлектрический спектр $\varepsilon'(\omega)$, соответствующий рассматриваемому диапазону частот внешнего электрического поля.

3. На основании итогового математического описания полученной частотной зависимости и уравнения контрольной кривой, полученного при полиномиальной аппроксимации ее исходных точек, определяется величина интегральной ошибки между ними, которая сохраняется в специально создаваемом массиве.

4. Величина σ^* увеличивается на 0,005. При этом если σ^* укладывается в диапазон (8), то осуществляется переход ко второму пункту алгоритма. В противном случае, т.е. при полной выборке возможных значений экранирующих вкладов оптических электронов аниона, выполняется его заключительный блок.

5. На основании массива сохраненных данных определяется значение σ^* , при котором площадь между моделируемым спектром и контрольной кривой (величина интегральной ошибки) оказывается минимальной.

Результаты практического применения предлагаемой вычислительной методики при оптимизации экранирующих вкладов аниона кислорода для кристалла оксида магния представлены на рис. 1.

Рис. 1. Расчетный и контрольный спектры MgO при значении $\sigma^* = 0,430$.

В свою очередь, с целью проверки универсальности описываемого метода был проведен ряд вычислительных экспериментов (рис. 2, 3), направленных на аналогичное определение σ^* в кристаллах, образованных соединением аниона кислорода с катионами металлов, следующих непосредственно за магнием.

Рис. 2. Расчетный и контрольный спектры Al₂O₃ при значении $\sigma^* = 0,400$.

Рис. 3. Расчетный и контрольный спектры α -SiO₂ при значении $\sigma^* = 0,380$.

Комментируя представленные графики, заметим, что при оптимизации значений экранирующих вкладов оптических электронов анионов O⁻², выполненной на базе контрольных данных, соответствующих реальным диэлектрическим спектрам материалов в области видимых частот, имеет место достаточно точное соответствие расчетных характеристик их экспериментальным аналогам.

Таким образом, используемая системная модель процесса упругой электронной поляризации ионного кристалла является практически адекватной физическим явлениям, происходящим в исследуемом типе веществ под воздействием переменного электрического поля с малой амплитудой.

Экранирующие вклады оптических электронов кислорода

В рамках комплексного исследования закономерности изменения величины экранирующих вкладов оптических электронов иона кислорода O⁻² были рассмотрены 12 его кристаллических соединений [23 – 25]:

оксид бериллия α -BeO; оксид магния MgO; оксид алюминия Al₂O₃; оксид кремния α -SiO₂; оксид кальция CaO; оксид меди Cu₂O; оксид цинка ZnO; оксид германия α -GeO₂; оксид стронция SrO; оксид иттрия α -Y₂O₃; оксид циркония α -ZrO₂; оксид олова α -SnO₂.

Базовые наборы исходных и контрольных данных (свойства чистых оксидов), необходимые для расчетов диэлектрических спектров изучаемых материалов, отражены в табл. 1.

Таблица 1

Кристалл	ρ , кг/м ³	Электронная конфигурация катиона	n_D^2	ϵ_∞
α -BeO	3010	$1s^2$		2,950
MgO	3580	$1s^2 2s^2 2p^6$	3,045	
Al ₂ O ₃	3960	$1s^2 2s^2 2p^6$	3,129	
α -SiO ₂	2650	$1s^2 2s^2 2p^6$	2,396	
CaO	3400	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$		3,280
Cu ₂ O	6000	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$	7,290	
ZnO	5700	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$	3,992	
α -GeO ₂	4280	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$	2,873	
SrO	4700	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$		3,310
α -Y ₂ O ₃	4840	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$	3,686	
α -ZrO ₂	5680	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$	4,080	
α -SnO ₂	7010	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$	4,368	

Обобщенные численные данные, найденные для экранирующих вкладов σ^* оптических электронов аниона кислорода при его химических соединениях с различными катионами, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Периоды	Ряды	Группы элементов							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	I								
2	II		⁴ Be ⁺² 0,380				⁸ O		
3	III		¹² Mg ⁺² 0,430	¹³ Al ⁺³ 0,400	¹⁴ Si ⁺⁴ 0,380				
4	IV		²⁰ Ca ⁺² 0,485						
	V	²⁹ Cu ⁺ 0,600	³⁰ Zn ⁺² 0,500		³² Ge ⁺⁴ 0,435				
5	VI		³⁸ Sr ⁺² 0,515	³⁹ Y ⁺³ 0,500	⁴⁰ Zr ⁺⁴ 0,495				
	VII				⁵⁰ Sn ⁺⁴ 0,485				

Общий анализ всей совокупности рассматриваемых величин позволяет констатировать, что, с одной стороны, с увеличением номера периода таблицы Менделеева для исходных атомов катионов в пределах одной и той же группы наблюдается рост значения экранирующих вкладов оптических электронов иона O⁻². С другой стороны, при увеличении номера группы в пределах одного и того же ряда имеет место уменьшение σ^* . Иными словами, практически выявляется достаточно

строгая закономерность, объективно подтверждающая теоретическую адекватность используемых математических моделей и численных методов.

Заключение

Рассмотренная системная модель упругой электронной поляризации, несмотря на ее максимальную приближенность к классическим трактовкам, позволяет моделировать диэлектрические спектры чистых кристаллов, практически адекватные их наблюдаемым свойствам. При этом предлагаемый численный метод определения динамических параметров исследуемых процессов оказывается достаточно универсальным и представляет собой вполне надежную вычислительную технологию, позволяющую расширить возможности имитационного моделирования вынужденной электрической поляризации рассматриваемых материалов.

В свою очередь описываемая методика может быть использована на прикладном (инженерном) уровне для расчетов энергетическо-структурных параметров ионных кристаллов [26 – 28], а также аналогичного исследования особенностей электронной поляризации жидких диэлектриков [29, 30].

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремина В.В., Жилиндина О.В., Подолько Е.А. Моделирование электронных характеристик электротехнических керамик. I // Информатика и системы управления. – 2020. – № 3(65). – С. 62-73
2. Мотт Н.Ф., Герни Р.В. Электронные процессы в ионных кристаллах. – М.: ИИЛ, 1950.
3. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. – М.: ИИЛ, 1960.
4. Браун В. Диэлектрики. – М.: ИИЛ, 1960.
5. Фрелих Г. Теория диэлектриков. – М.: ИИЛ, 1960.
6. Деккер А. Физика электротехнических материалов. – М.; Л.: ГЭИ, 1962.
7. Богородицкий Н.П. и др. Теория диэлектриков. – М.; Л.: Энергия, 1965.
8. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. – М.: Наука, 1968.
9. Губкин А.Н. Физика диэлектриков. – М.: Высшая школа, 1971.
10. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. – М.: Высшая школа, 1977.
11. Киттель Ч. Физика кристаллических диэлектриков. – М.: ИИЛ, 1978.
12. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982.
13. Потапов А.А. Деформационная поляризация. Поиск оптимальных моделей. – Новосибирск: Наука, 2004.
14. Еремин И.Е., Еремина В.В., Ланина С.Ю. Устранение катастрофы Мосотти с позиций системного подхода // Вестник Челябинского государственного педагогического университета. – 2010. – № 2. – С. 284-297.
15. Еремин И.Е., Еремина В.В., Уляхина Д.А. Метод расчета динамических параметров поляризационных процессов // Информатика и системы управления. – 2011. – № 3(29). – С. 60-69.
16. Еремин И.Е. Кибернетическое моделирование поляризации кристаллов в слабых электромагнитных полях // Информатика и системы управления. – 2011. – № 2(28). – С. 117-125.

17. Еремин И.Е., Еремина В.В., Костюков Н.С. Моделирование электронно-атомной структуры конденсированных диэлектриков. – Благовещенск: АмГУ, 2006.
18. Еремин И.Е., Еремина В.В., Костюков Н.С., Оверчук В.А. Элементы параметрического синтеза линейной модели процесса упругой электронной поляризации // Информатика и системы управления. – 2003. – № 1(5). – С. 26-32.
19. Еремин И.Е., Жилиндина О.В. Моделирование упругой электронной поляризации композиционных электрокерамик. I // Информатика и системы управления. – 2008. – № 1(15). – С. 28-38.
20. Еремин И.Е., Жилиндина О.В. Кибернетическое моделирование электронных свойств технических керамик. – Благовещенск: АмГУ, 2016.
21. Еремин И.Е., Жилиндина О.В. Моделирование упругой электронной поляризации композиционных электрокерамик. II // Информатика и системы управления. – 2008. – № 3(17). – С. 27-33.
22. Еремин И.Е., Жилиндина О.В. Методика расчета экранирующих вкладов оптических электронов аниона кислорода // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2009. – № 4(15). – С. 17-24.
23. Еремин И.Е., Жилиндина О.В. Моделирование упругой электронной поляризации композиционных электрокерамик. III // Информатика и системы управления. – 2008. – № 4(18). – С. 11-20.
24. Жилиндина О.В., Еремин И.Е. Моделирование упругой электронной поляризации кордиеритовой керамики Л-24 // Стекло и керамика. – 2012. – № 7. – С. 30-32.
25. Еремин И.Е., Еремина В.В., Жилиндина О.В. Моделирование оптических спектров кварцевой керамики М-23 // Стекло и керамика. – 2015. – № 11. – С. 26-28.
26. Еремин И.Е., Сычев М.С. Модифицированный алгоритм прямого расчета постоянной Маделунга // Информатика и системы управления. – 2010. – № 3(25). – С. 27-34.
27. Еремин И.Е., Сычев М.С. Моделирование постоянной Маделунга кристаллов кубической сингонии. I // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2012. – № 1(24). – С. 43-50.
28. Еремин И.Е., Сычев М.С. Моделирование постоянной Маделунга кристаллов кубической сингонии. II // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2012. – № 2(25). – С. 37-44.
29. Еремина В.В. Систематизация математических моделей упругих видов поляризации воды. I // Информатика и системы управления. – 2007. – № 1(13). – С. 12-21.
30. Еремина В.В. Систематизация математических моделей упругих видов поляризации воды. II // Информатика и системы управления. – 2007. – № 2(14). – С. 78-89.

E-mail:

Еремина Виктория Владимировна – banysheva@mail.ru;

Жилиндина Ольга Викторовна – olgashest@mail.ru;

Подолько Евгения Александровна – evgpodolko@mail.ru.