



УДК 519.713

© *И. Е. Еремин, О. В. Жилиндина, 2009***МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЭКРАНИРУЮЩИХ ВКЛАДОВ
ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ АНИОНА КИСЛОРОДА**

Еремин И. Е. – канд. физ.-мат. наук, доц. кафедры «Информационные и управляющие системы»; *Жилиндина О. В.* – ас. кафедры «Информационные и управляющие системы», тел.: 39-46-52, e-mail: olgashest@mail.ru (АмГУ)

Любой керамический материал всегда является композиционным диэлектриком. Эффективное моделирование поляризационных характеристик его отдельных композитов в области упругой электронной поляризации может быть выполнено с помощью кибернетической модели диэлектрической проницаемости. В работе предложена методика расчета экранирующих вкладов оптических электронов аниона кислорода, зависящих от разновидности соединенного с ним катионом, что позволяет унифицировать параметрический синтез математической модели упругой электронной поляризации композиционных керамик.

Any ceramic material is a composite dielectric. A reliable modeling of polarization characteristics of its individual composites in an elastic electron polarization may be done with a permittivity cybernetic model. We propose a design procedure of contributions to the screening from optical electrons of oxygen anion which are dependent on a cation bound to it. That makes it possible to unify the parametric synthesis of a mathematical model for the elastic electron polarization of composite ceramics.

Ключевые слова: упругая электронная поляризация, величины экранирующих вкладов, метод сканирования интегральной ошибки.

Введение

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.

В работе [1] была разобрана кибернетическая модель упругой электронной поляризации ионного кристалла, эффективно применимая для имитационного моделирования диэлектрических спектров ряда компонентов композиционных электрокерамик, образованных кристаллическими оксидами. При этом оказалось, что единственной величиной, требующей дополнительного рассмотрения в рамках параметрического синтеза предлагаемой модели, является значение заряда атомного остатка, эффективно влияющего на конкретную электронную пару каждого вида ионов. В свою очередь, данный параметр может быть рассчитан на базе метода описания линейной комбинации атомных орбиталей Слэтера [2], модифицированного с учетом механизма образования аниона кислорода. Таким образом, предлагаемый подход к эффективному моделированию характеристик упругой электронной поляризации чистых компонентов композиционных электрокерамик основывается на действенном определении значений экранирующих вкладов σ^* внешних (оптических) электронов иона O^{2-} , обусловленных разновидностями химически соединенных с ним катионов.

1. Оптимизация значений σ^* методом сканирования

Алгоритм метода сканирования, используемого для определения величин σ^* , дающих возможность моделировать диэлектрические спектры кристаллов, практически адекватные их наблюдаемым поляризационным свойствам, состоит в реализации следующего итерационного цикла:

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

$$0,350 \leq \sigma^* \leq 0,850. \quad (1)$$

2) На базе системной модели упругой электронной поляризации анализируемого кристалла (в рамках применения кибернетической модели комплексной диэлектрической проницаемости), учитывая текущее значение 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 в результате полиномиальной аппроксимации ее исходных точек, определяется величина интегральной ошибки между ними, которая сохраняется в специально создаваемом массиве. При этом для обеспечения малости вычислительной погрешности, характерной для полиномиальной аппроксимации исходных зависимостей, например по формуле Лагранжа, число контрольных точек сокращается до шести наиболее характерных значений.

4) Величина σ^* увеличивается на 0,01. При этом если она укладывается в диапазон (1), то осуществляется переход ко второму пункту описываемого алгоритма. В противном случае, т. е. при полной выборке возможных значе-



ний экранирующих вкладов оптических электронов аниона, выполняется его заключительный блок.

На основании массива сохраненных данных определяется значение σ^* , при котором площадь между моделируемым спектром и контрольной кривой (величина интегральной ошибки) оказывается минимальной [3].

Достаточно очевидно, что для обеспечения практической работы метода сканирования необходимы массивы контрольных точек. При анализе различных источников были собраны исходные сведения о физико-химических параметрах только четырех разновидностей кристаллических оксидов – периклаза (MgO), корунда (Al_2O_3), кварца (SiO_2) и цинкита (ZnO).

При этом, используя метод сканирования интегральной ошибки, были получены частотные спектры вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(\omega)$ рассматриваемых кристаллических оксидов, практически эквивалентные их физическим наблюдаемым поляризационным свойствам.

Следует отметить, что данные о массивах контрольных точек не всегда представляют собой информацию, отражающую частотные зависимости оптических свойств исследуемых материалов в видимом диапазоне частот, доступную в литературных источниках.

В свою очередь, более распространенными являются сведения об оптическом показателе преломления n_D , измеренном для единичного значения частоты, соответствующей длине волны $589,29 \cdot 10^{-9}$ м. Очевидно, что переход от вектора контрольных данных к их скалярному значению несколько снижает эффективность оптимизации σ^* , т. к. обуславливает необходимость замены интегрального критерия оценки расхождения δ_s функций $\varepsilon'(\omega)$ и $n^2(\omega)$ на частный критерий единичной ошибки δ_p . Однако, принимая во внимание выявленное внутреннее единство применяемой кибернетической модели процесса упругой электронной поляризации, расчет значений экранирующих вкладов, проводимый в рамках описанного алгоритма с учетом сканирования величины δ_p , может считаться вполне приемлемым.

Обработка ряда литературных источников позволила выделить еще четыре разновидности кристаллических оксидов – бромеллит (BeO), оксид германия (GeO_2), оксид иттрия (Y_2O_3) и бадделеит (ZrO_2), у которых известны n_D .

При этом получены частотные спектры вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(\omega)$ рассматриваемых оксидов с использованием частного критерия единичной ошибки.

Ряд проведенных вычислительных экспериментов, направленный на оптимизацию значений экранирующих вкладов оптических анионов электрона кислорода в зависимости от разновидности соединенного с ним катиона, выполненных с помощью обеих разновидностей метода сканирования, позволил определить значения σ^* [4], представленные в табл. 1.

Таблица 1

Период	Ряд	Группа элементов			
		I	II	III	IV
2	II		${}^4\text{Be}^{+2}$ 0,390		
3	III		${}^{12}\text{Mg}^{+2}$ 0,430	${}^{13}\text{Al}^{+3}$ 0,400	${}^{14}\text{Si}^{+4}$ 0,380
4	IV				
	V		${}^{30}\text{Zn}^{+2}$ 0,500		${}^{32}\text{Ge}^{+4}$ 0,450
5	VI			${}^{39}\text{Y}^{+3}$ 0,500	${}^{40}\text{Zr}^{+4}$ 0,480

2. Аппроксимация значений экранирующих вкладов

Оценивая полученный массив значений экранирующих вкладов оптических электронов аниона кислорода, обусловливаемых разновидностями соединений с ним катионов и найденных эмпирически с помощью метода сканирования, приходится констатировать, что его данных оказывается не совсем достаточно для моделирования конечных диэлектрических спектров. Действительно, компонентный состав исследуемых электрокерамик содержит не только уже разобранные вещества, но и ряд кристаллических оксидов, образованных химическими элементами, практически полностью заполняющими область таблицы Менделеева, включающую в себя атомы первых четырех групп со второго по шестой ряды.

Таким образом, для дальнейшего поиска оптимальных значений рассматриваемых экранирующих вкладов предлагается использовать их расчет, проводимый на базе аппроксимации выявленных ранее значений σ^* .

Принимая во внимание состав исходных выборок, в качестве аппроксимирующих зависимостей выберем квадратичные функции. В свою очередь явный вид определялся методом наименьших квадратов [5]. При этом первоначально была выполнена аппроксимация значений экранирующих вкладов относительно катионов, относящихся ко II и IV группам.

В результате были выявлены следующие функции [6]:

$$\begin{aligned} \sigma_2^*(l) &= -0,001(6) \cdot l^2 + 0,048(3) \cdot l + 0,300; \\ \sigma_4^*(l) &= -0,001(6) \cdot l^2 + 0,048(3) \cdot l + 0,250, \end{aligned} \quad (2)$$

где l – номера рядов. Аналогичным образом для определения значений σ^* соответствующие катионам, находящимся в III и VI рядах, были сформированы функции вида:



$$\begin{aligned}\sigma_3^*(g) &= 0,005 \cdot g^2 - 0,055 \cdot g + 0,520; \\ \sigma_6^*(g) &= 0,005 \cdot g^2 - 0,055 \cdot g + 0,620,\end{aligned}\quad (3)$$

где g – номера групп.

С использованием полученных зависимостей были рассчитаны оптимизированные значения экранирующих вкладов, которые приведены темным шрифтом в табл. 2.

Анализ набора экранирующих вкладов оптических электронов аниона кислорода, определенных в рамках предлагаемой методики параметрического синтеза, показывает, что расчет значений σ^* , обусловленных разновидностями катионов из I и III групп для II, VI и V рядов периодической таблицы, не может быть выполнен с помощью метода сканирования или на базе аппроксимации.

Таблица 2

Период	Ряд	Группа элементов			
		I	II	III	IV
2	II		⁴ Be ⁺² 0,390		⁶ C ⁺⁴ 0,340
3	III	¹¹ Na ⁺¹ 0,470	¹² Mg ⁺² 0,430	¹³ Al ⁺³ 0,400	¹⁴ Si ⁺⁴ 0,380
4	IV		²⁰ Ca ⁺² 0,467		²² Ti ⁺⁴ 0,417
	V		³⁰ Zn ⁺² 0,500		³² Ge ⁺⁴ 0,450
5	VI	³⁷ Rb ⁺¹ 0,570	³⁸ Sr ⁺² 0,530	³⁹ Y ⁺³ 0,500	⁴⁰ Zr ⁺⁴ 0,480

Кроме того, совместно рассматривая структуры уравнений (2) и (3), можно заметить, что зависимости искомых величин, формируемые относительно как номеров групп, так и номеров рядов разбираемых катионов, являются родственными функциями следующих общих видов:

$$\sigma_k^*(l) = -0,001(6) \cdot l^2 + 0,048(3) \cdot l + L_k, \quad k = \overline{1,4}; \quad (4)$$

$$\sigma_k^*(g) = 0,005 \cdot g^2 - 0,055 \cdot g + G_k, \quad k = \overline{2,6}, \quad (5)$$

где L_k и G_k – некоторые фиксированные коэффициенты, соответствующие конкретному ряду или группе.

Таким образом, далее для поиска оптимальных значений σ^* предлагается использовать возможность их дефиниции на основе родственных квадратичных функций типов (4) или (5).

Практическое определение явного вида зависимостей величины экранирующих вкладов вида (4), выполненное с помощью итерационного выбора коэффициентов L_k , дающих наиболее полное соответствие дефиницирован-

ных значений σ^* ранее выявленным данным их сканирования (III группа) и аппроксимации (I группа), позволило получить следующие обобщенные результаты:

$$L_1 = 0,340; L_2 = 0,300; L_3 = 0,270; L_4 = 0,250. \quad (6)$$

В свою очередь, оказалось, что совокупность найденных величин экранирующих вкладов оптических электронов аниона кислорода, обусловливаемых разновидностями соединенных с ним катионов, полностью описывается родственными квадратичными функциями вида (5). При этом коэффициенты G_k оказываются равными:

$$G_2 = 0,480; G_3 = 0,520; G_4 = 0,557; G_5 = 0,590; G_6 = 0,620. \quad (7)$$

Следовательно, учитывая совпадение результатов, полученных как с помощью дефиниции значений σ^* относительно номеров рядов, так и вычисленных на базе их аналогичных расчетов относительно номеров групп, можно констатировать, что предлагаемый подход оказывается вполне приемлемым.

Оптимизированные значения экранирующих вкладов, определенные на базе их дефиниции родственными квадратичными функциями, приведены темным шрифтом в табл. 3.

Таблица 3

Период	Ряд	Группа элементов			
		I	II	III	IV
2	II	³ Li ⁺¹ 0,430	⁴ Be ⁺² 0,390	⁵ B ⁺³ 0,360	⁶ C ⁺⁴ 0,340
3	III	¹¹ Na ⁺¹ 0,470	¹² Mg ⁺² 0,430	¹³ Al ⁺³ 0,400	¹⁴ Si ⁺⁴ 0,380
4	IV	¹⁹ K ⁺¹ 0,507	²⁰ Ca ⁺² 0,467	²¹ Sc ⁺³ 0,437	²² Ti ⁺⁴ 0,417
	V	²⁹ Cu ⁺¹ 0,540	³⁰ Zn ⁺² 0,500	³¹ Ga ⁺³ 0,470	³² Ge ⁺⁴ 0,450
5	VI	³⁷ Rb ⁺¹ 0,570	³⁸ Sr ⁺² 0,530	³⁹ Y ⁺³ 0,500	⁴⁰ Zr ⁺⁴ 0,480

В свою очередь, полученный набор экранирующих вкладов, а также уравнений их расчета позволяют определить значения σ^* для остальных элементов таблицы Менделеева. При этом для определения значений экранирующих вкладов соответствующих катионам элементов таблицы Менделеева, находящихся в I–IV группах и в VII–X рядах, воспользуемся формулами (4) и (6). Для определения значений σ^* IV и VI рядов V–VIII групп можно воспользоваться формулами (5) и (7).



Кроме того, найденные значения σ^* для катионов химических элементов их VIII ряда позволяют определить с помощью аппроксимации их значений соответствующую функциональную зависимость:

$$\sigma_8^*(g) = 0,005 \cdot g^2 - 0,055 \cdot g + 0,670, \text{ т. е. } G_8 = 0,670. \quad (8)$$

При этом, используя полученную методику, можно прогнозировать значения экранирующих вкладов для вновь открываемых химических элементов. Для этого определим функциональную зависимость для X ряда:

$$\sigma_{10}^*(g) = 0,005 \cdot g^2 - 0,055 \cdot g + 0,706, \text{ т. е. } G_{10} = 0,706. \quad (9)$$

Таким образом, все значения σ^* , полученные в рамках предлагаемой методики, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Период	Ряд	Группа элементов							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2	II	³ Li 0,430	⁴ Be 0,390	⁵ B 0,360	⁶ C 0,340				
3	III	¹¹ Na 0,470	¹² Mg 0,430	¹³ Al 0,400	¹⁴ Si 0,380				
4	IV	¹⁹ K 0,507	²⁰ Ca 0,467	²¹ Sc 0,437	²² Ti 0,417	²³ V 0,407	²⁴ Cr 0,407	²⁵ Mn 0,417	²⁶ Fe - ²⁸ Ni 0,437
	V	²⁹ Cu 0,540	³⁰ Zn 0,500	³¹ Ga 0,470	³² Ge 0,450				
5	VI	³⁷ Rb 0,570	³⁸ Sr 0,530	³⁹ Y 0,500	⁴⁰ Zr 0,480	⁴¹ Nb 0,470	⁴² Mo 0,470	⁴³ Tc 0,480	⁴⁴ Ru - ⁴⁶ Pd 0,500
	VII	⁴⁷ Ag 0,596	⁴⁸ Cd 0,556	⁴⁹ In 0,526	⁵⁰ Sn 0,506				
6	VIII	⁵⁵ Cs 0,620	⁵⁶ Ba 0,580	⁵⁷ La- ⁷¹ Lu 0,550	⁷² Hf 0,530	⁷³ Ta 0,520	⁷⁴ W 0,520	⁷⁵ Re 0,530	⁷⁶ Os - ⁷⁸ Pt 0,550
	IX	⁷⁹ Au 0,640	⁸⁰ Hg 0,600	⁸¹ Tl 0,570	⁸² Pb 0,550				
7	X	⁸⁷ Fr 0,656	⁸⁸ Ra 0,616	⁸⁹ Ac-Lr 0,586	¹⁰⁴ Rf 0,566	¹⁰⁵ Db 0,556	¹⁰⁶ Sg 0,556	¹⁰⁷ Bh 0,566	Hs- ¹¹⁰ Ds 0,586
8	XI	¹¹¹ Rg 0,669	¹¹² 0,629						

В заключение отметим, что предложенная методика расчета позволяет аналитически определить значения экранирующих вкладов σ^* внешних (оптических) электронов иона O^{2-} , обусловленных разновидностями химически соединенных с ним катионов, соответствующих любым элементам таблицы Менделеева. При этом имитационное моделирование частотных спектров диэлектрических характеристик ряда промышленных образцов оксидных ке-

рамик показало, что совокупность предлагаемых системных моделей является достаточно эффективной [7].

Кроме того, полученные результаты потенциально позволяют прогнозировать поляризационные свойства виртуально построенных композиционных материалов. В свою очередь, бифуркация диэлектрической проницаемости приводит к вытекающим изменениям других важных параметров рассматриваемых материалов, например, их механической и электрической прочности, а также радиационной стойкости. Таким образом, возникает новая, актуальная задача поиска модели, отражающей взаимосвязи характеристик процессов, происходящих в диэлектриках при воздействиях различного рода. Успешная реализация такого математического описания должна позволить оптимизировать управление свойствами композиционных материалов посредством выбора наиболее удачных вариаций химического и компонентного составов, уравновешенно влияющих на весь набор их функциональных качеств, что может привести к созданию принципиально новых промышленных образцов электрокерамик.

Библиографические ссылки

1. Костюков Н. С., Еремин И. Е., Оверчук В. А. Системная модель упругой электронной поляризации кристалла фторида лития // Перспективные материалы. 2006. № 2.
2. Эткинс П. Кванты: справочник концепций. М., 1977.
3. Бахвалов Н. С. Численные методы. 5-е изд. М., 2007.
4. Еремин И. Е., Жилиндина О. В. Моделирование упругой электронной поляризации композиционных электрокерамик. I // Информатика и системы управления. 2008. № 1(15).
5. Демидович Б. П., Марон И. А., Шувалова Э. З. Численные методы анализа. Приближение функций, дифференциальные и интегральные уравнения. М., 1967.
6. Еремин И. Е., Жилиндина О. В. Моделирование упругой электронной поляризации композиционных электрокерамик. II // Информатика и системы управления. 2008. № 3(17).
7. Еремин И. Е., Жилиндина О. В. Моделирование упругой электронной поляризации композиционных электрокерамик. III // Информатика и системы управления. 2008. № 4(18).