



УДК 539.216.1

© *И. Е. Еремин, М. П. Сычева, 2010*

## **АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИОННОГО КРИСТАЛЛА**

*Еремин И. Е.* – канд. физ.-мат. наук, доц. кафедры «Информационные и управляющие системы», *Сычева М. П.* – асп. кафедры «Информационные и управляющие системы», тел.: (4162) 39-46-53, e-mail: marinescops@mail.ru (АмГУ)

Рассматривается возможность визуального представления внешних границ электронных оболочек частиц ионного кристалла, геометрические размеры которых определяются на базе эффективного моделирования его ультрафиолетового диэлектрического спектра.

A possible visual representation of the external borders of the ionic crystal electronic shells whose sizes are determined with an effective modeling of its ultraviolet dielectric spectrum is considered.

*Ключевые слова:* упругая электронная поляризация, частотный диэлектрический спектр, конфигурация внешних электронных оболочек.

### **Введение**

В настоящее время стало очевидным, что успешное развитие фундаментальной научной базы современных нанотехнологий основывается на взаимной интеграции подходов и методов, характерных для ряда считавшихся ранее независимыми наук и технологий – информатики, электронной техники, атомной спектроскопии, физики и т. д. При этом в рамках решения практических задач, имеющих прямое отношение к рассматриваемой проблематике, особое внимание уделяется вопросам визуализации объектов, геометрические размеры которых имеют порядок нескольких нанометра.

Следует отметить, что методы формирования высокоточных изображений атомно-молекулярных структур в любом случае основаны на математической обработке первичной информации, получаемой экспериментальным путем с помощью тех или иных средств современной микроскопии. Однако принцип работы ни одного из подобных устройств не использует анализ частотных характеристик комплексной диэлектрической проницаемости вещества, наблюдаемых в ближней ультрафиолетовой области спектра и достаточно информативно характеризующих его электронную конфигурацию.

### Существующие средства электронной микроскопии

Как известно, разрешающая способность оптических микроскопов принципиально ограничена половиной средней длины волны видимого света и составляет около 200 нм, что является явно недостаточным для рассмотрения внутреннего строения вещества на молекулярном уровне. Единственным выходом из сложившейся ситуации стало создание приборов, принцип действия которых основан на использовании излучений с меньшей длиной волны, т. е. электромагнитных полей несветовой природы. Рассмотрим основные характеристики существующих приборных средств электронной микроскопии [1].

Все технические устройства разбираемого типа классифицируются в соответствии с принципом их работы: просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) и сканирующие электронные микроскопы (СЭМ). Ключевое различие между выделенными классами заключается в том, что в ПЭМ электронное излучение пропускается сквозь слои исследуемого вещества толщиной менее 1 мкм, а при использовании СЭМ электронный пучок последовательно отражается от микрорельефа изучаемой поверхности. Следует отметить, что условия эффективной эксплуатации названных микроскопов являются весьма сложными из-за необходимости тщательной подготовки образцов и обеспечения высокого вакуума внутри всей экспериментальной установки. Подобных недостатков лишены так называемые сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ).

В просвечивающих электронных микроскопах с высоким разрешением излучение создается потоком электронов, испускаемых поверхностью кремниевого чипа под воздействием сильного электрического поля. При этом исследуемые в ПЭМ образцы должны быть очень тонкими, поскольку именно их толщина определяет размер деталей на формируемых изображениях. Электронный луч, просвечивая тонкий слой изучаемого вещества, позволяет получать дифракционные картины, характеризующие его внутреннюю структуру, кристаллографический анализ которых дает возможность устанавливать периодичность атомных структур, а также ориентацию кристаллов. Разрешающая способность новейших ПЭМ составляет около 0,2 нм, что соответствует величине межъядерного расстояния отдельных молекул.

Способы получения увеличенного изображения с помощью сканирующих электронных микроскопов значительно отличаются от методов, используемых в оптической и просвечивающей электронной микроскопии. Принцип их работы основан на том, что при облучении поверхности исследуемого образца узким электронным пучком происходит эмиссия вторичных электронов. Таким образом, сканирование изучаемой поверхности достаточно интенсивным электронным лучом, проводимое совместно с измерением сигналов детектора вторичных электронов, дает возможность генерации ее фотографического изображения. В настоящее время используются различные типы специализированных СЭМ, а их разрешающая способность достигает 0,5 нм.



Характерной особенностью сканирующих зондовых микроскопов является то, что они исследуют поверхность образца при помощи микроскопического щупа, имеющего вид чрезвычайно тонкой металлической иголки. Данные микроскопы обладают повышенной разрешающей способностью по отношению к измерению вертикальной координаты изучаемого объекта. Среди разновидностей СЗМ можно отметить сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), атомарно-силовой микроскоп (АСМ) и сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП).

Принцип работы СТМ основан на регистрации величины туннельного тока, возникающего между зондом и текущим участком изучаемой поверхности. Устройство СТМ использует измерение сил межатомного взаимодействия, величина которых определяется шероховатостью конкретной точки образца. Действие СОМБП связано с регистрацией посредством микроскопического щупа, обладающего зеркальной поверхностью, так называемых «постоянно рождающихся» волн, обусловленных полным отражением света от облучаемого им участка. Разрешающая способность СТМ и АСМ составляет 0,1 нм, а для СОМБП ее величина в настоящий момент равна 20 нм.

Учитывая вышеизложенные обстоятельства, можно констатировать, что традиционные методы сбора первичной информации о молекулярном строении вещества связаны с изучением его дифракционных картин или сканировании микрорельефа поверхности. С другой стороны, одной из разновидностей фундаментальных констант, позволяющих определять физико-химические параметры конкретного материала, является дисперсия частотных спектров оптических показателей, наблюдаемая в области длин волн, характеризующей собственным поглощением вещества.

### **Частотная дисперсия оптических спектров вещества**

Как известно, графические образы резонансных режимов оптических характеристик (полосы поглощения) того или иного кристаллического образца, инструментально фиксируемые в вакуумной ультрафиолетовой области спектра, т. е. длинноволновом диапазоне от 10 до 200 нм, являются обусловленными электромагнитными колебаниями внешних (оптических) электронных оболочек его частиц.

Системный анализ особенностей внешнего вида оптических спектров кристаллических образцов [2], измеряемых непосредственно в разбираемом диапазоне частот, примеры которых показаны на рис. 1 и 2, позволяет прийти к выводу, что наблюдаемая частотная дисперсия оптических спектров ионных кристаллов связана со сложным строением внешних оболочек отрицательных ионов. В свою очередь, наличие каждой отдельно взятой полосы поглощения, фиксируемой на физически измеряемом спектре, может быть напрямую связано с собственными колебаниями соответствующей электронной орбитали, заселенной на основании следствия из принципа запрета Паули не более чем двумя электронами.

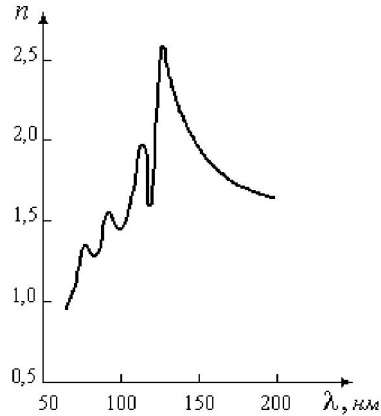


Рис. 1. Длинноволновый спектр показателя преломления SiO<sub>2</sub>

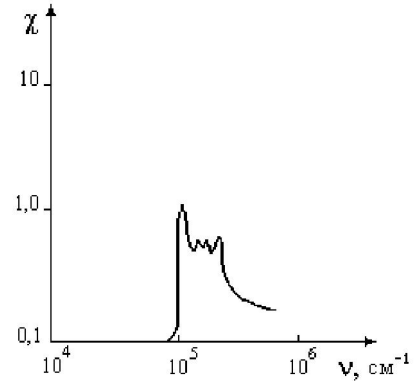


Рис. 2. Волновая зависимость показателя поглощения LiF

Руководясь теорией электродинамической теории Максвелла, можно показать, что частотные зависимости оптических показателей преломления  $n(\omega)$  и поглощения  $\chi(\omega)$  вещества будут выражены через его комплексную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon(j\omega)$  посредством соотношений:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} + |\varepsilon'(\omega)|}{2}}; \quad (1)$$

$$\chi(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} - |\varepsilon'(\omega)|}{2}}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  – вещественная и мнимая частотные характеристики  $\varepsilon(j\omega)$ , определяемые поляризационными свойствами частиц образца.

Кроме того, согласно классической теории поляризации, процесс взаимодействия любой материальной среды с внешним электромагнитным излучением может быть достаточно адекватно описан совокупностью гармонических осцилляторов, характеризуемых собственной частотой  $\omega_0$  и коэффициентом затухания  $\beta$  их колебаний.

Таким образом, учитывая прямую связь значения динамического параметра  $\omega_0$  с величиной радиуса электронного осциллятора, можно констатировать, что эффективное математическое моделирование поляризационных спектров конкретных образцов, имеющих место в разбираемой области частот, дает возможность теоретического определения геометрических размеров образующих их частиц. Необходимо отметить, что основные результаты применения классической теории поляризации, несмотря на их отличие от современного квантовомеханического подхода, остаются формально справедливыми и в настоящее время.



### Кибернетическая модель упругой электронной поляризации

Является очевидным, что результативность теоретического выражения общей совокупности процессов поляризации микрочастиц, происходящих под действием приложенного к веществу переменного электромагнитного поля и определяющих его конечные оптические характеристики, засвидетельствует от адекватности используемой макроскопической формулировки  $\varepsilon(j\omega)$ .

В работе [3] было показано, что явное выделение обратных связей, объективно существующих в описании напряженности локального поля Лорентца, позволяет сформировать оригинальную «кибернетическую модель» комплексной диэлектрической проницаемости, основным преимуществом которой является принципиальное исключение «катастрофы Мосотти», проявляющейся при расчетах диэлектрических спектров активно поляризуемых сред с помощью общепринятой формулы Клаузиуса-Мосотти. Следовательно, наиболее эффективное отображение частотной картины упругой электронной поляризации кристаллического образца, формируемое на базе классической теории, может быть представлено в виде [4–6]:

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

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

где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\alpha_k(j\omega)$  – комплексные поляризуемости электронных орбиталей частиц, составляющих образец;  $K$  – общее число электронных пар;  $N_i$  – их концентрации в единице объема;  $e$  и  $m_e$  – заряд и масса электрона. При этом для расчета динамических параметров каждой отдельной орбитали можно применять традиционные выражения:

$$\omega_{0k}^2 = \frac{Q_k e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e r_k^3}; \quad 2\beta_k = \frac{\mu_0 e^2 \omega_{0k}^2}{3\pi c m_e}, \quad (4)$$

где  $Q_k$  – эффективный заряд атомного остатка, влияющий на конкретную электронную орбиталь, определяемый на базе методики Слетэра;  $r_k$  – ее радиус;  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума;  $c$  – скорость света в вакууме.

В свою очередь, для определения величин  $r_k$  предлагается использовать формулы, основанные на уравнении значения первого Боровского радиуса:

$$r_k = \frac{n_k^2 \hbar^2}{Q_k e^2 m_e}, \quad (5)$$

где  $n_k$  – главное квантовое число орбитали;  $\hbar$  – постоянная Планка. Таким образом, общая совокупность моделей (1)–(5) позволяет напрямую связывать оптические характеристики  $n(\omega)$  и  $\chi(\omega)$  образца с размерами его частиц.

Практические результаты имитационного моделирования оптических спектров ряда щелочно-галлоидных кристаллов, а также соответствующих им электронных конфигураций частиц показаны на рис. 3 и 4.

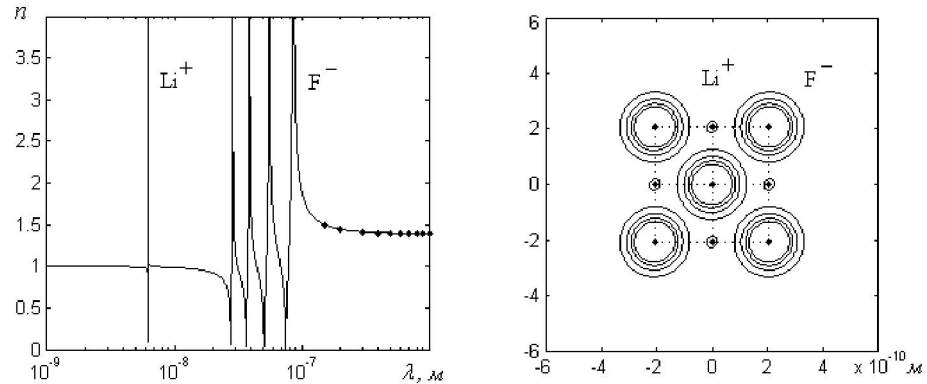


Рис. 3. Характеристики электронной поляризации кристалла LiF

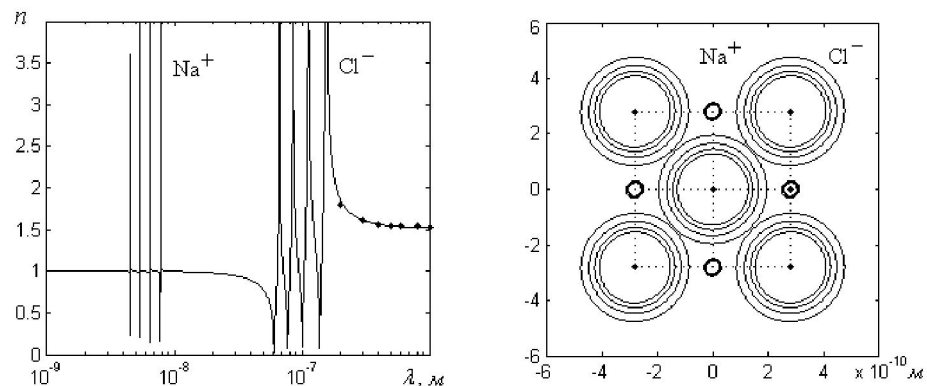


Рис. 4. Характеристики электронной поляризации кристалла NaCl

Комментируя представленные графики, следует отметить, что оптимизация значений экранирующих вкладов оптических электронов анионов, влияющих на величину эффективных зарядов, действующих на них со стороны атомных остатков, была выполнена за счет минимизации интегральной ошибки между имитируемыми кривыми и их физическими аналогами. При этом достигаемое практическое совпадение расчетных спектров с массивами контрольных точек [2] оказывается связанным с дисперсией резонансных режимов оптических орбиталей частиц, следовательно, учитывая используемые в расчетах формулы вида (5), вполне однозначно характеризуется их сферическим радиусами. Таким образом, непосредственно на базе кибернетической модели разбираемых процессов могут быть получены научно обоснованные визуальные картины пространственной конфигурации электронных оболочек частиц конкретного вещества.



### Предварительная оценка достоверности результатов

Рассматриваемое решение вышеозначенной задачи сводится к компьютерной реализации имитационной модели, основанной на использовании пространственных координат узлов исследуемой кристаллической решетки и численных значений радиусов внешних границ образующих ее атомов или ионов. Следует отметить, что ключевым достоинством подобной технологии является отсутствие каких-либо ограничений, налагаемых на дискретность получаемых с ее помощью изображений.

В свою очередь, общий анализ адекватности практического использования предлагаемого альтернативного подхода к описанию внутренней структуры вещества показывает, что получаемые с его помощью практические результаты (рис. 5 и 6), несмотря на их отличие от классической трактовки плотнейшей упаковки кристаллической решетки, являются достаточно достоверными.

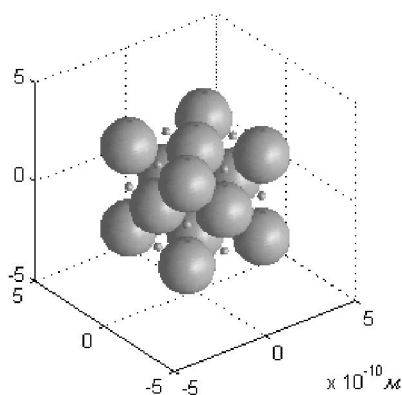


Рис. 5. Визуализация электронной конфигурации кристалла LiF

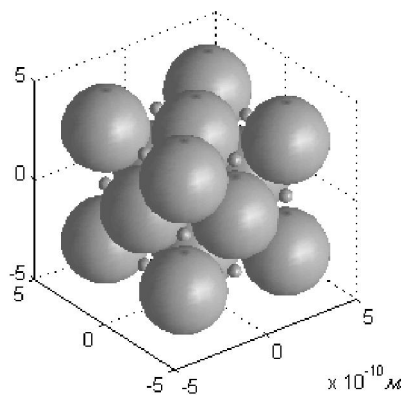


Рис. 6. Визуализация электронной конфигурации кристалла NaCl

Данное утверждение основывается на хорошей согласованности внешнего вида электронных конфигураций рассматриваемых веществ, характеризующих теоретическую плотность заполнения вакуумного пространства их частицами, с физическими величинами коэффициентов сжимаемости кристаллов, приведенными в нижеследующей таблице.

Кристалл	Значения коэффициентов сжимаемости, $10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$		
	[7]	[8]	[9]
LiF	–	0,149	0,143
NaCl	0,410	0,417	0,402



Действительно, оценка соответствия предлагаемых визуальных моделей представленным табличным данным показывает, что на основании рис. 3, 5 кристалл фторида лития обладает относительно разряженной внутренней структурой, что объясняет его лучшую сжимаемость по сравнению с более плотным хлоридом натрия (рис. 4, 6).

В заключение отметим, что общая последовательность решения задач структурного и параметрического синтеза модели упругой электронной поляризации кристаллических веществ, описываемая в настоящей работе, является детально проработанной и достаточно универсальной, т. е. доведенной до прикладного уровня применения. В свою очередь, ее практическое использование для изучения внутреннего строения ионных кристаллов может оказаться полезным с позиции дальнейшей эволюции теоретических основ физики конденсированного состояния, обеспечивающих развитие современных нанотехнологий.

#### Библиографические ссылки

1. *Кобаяси Н.* Введение в нанотехнологию. М., 2007.
2. *Золотарев В. М., Морозов В. Н., Смирнова Е. В.* Оптические постоянные природных и технических сред: справочник. Л., 1984.
3. *Костюков Н. С., Еремин И. Е.* Кибернетическая модель процесса упругой электронной поляризации диэлектрика // *Электричество*. 2004. № 1.
4. *Костюков Н. С., Еремин И. Е., Оверчук В. А.* Системная модель упругой электронной поляризации кристалла фторида лития // *Перспективные материалы*. 2006. № 2.
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.
6. Упругая электронная поляризации конденсированных диэлектриков / *Еремин И. Е.* и др. // *Доклады Академии наук*. 2010. Т. 432. № 5.
7. *Бурсиян В. Р.* Электрическая природа молекулярных сил в кристаллах // *Успехи физической науки*. Л., 1975.
8. *Масалимов И. А.* Процессы обработки материалов в дезинтеграторе и их использование для совершенствования химических технологий: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Уфа, 2005.
9. *Уракеев Ф. Х., Масалимов И. А.* Флуктуация энергии и эмиссионные явления в устье трещины // *ФТТ*. 2005. Т. 47. № 9.