



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 519.6, 519.7

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПОСРЕДОВАННОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ НАНОСТРУКТУРЫ АЛМАЗА

THE MATHEMATICAL METHOD OF MEDIATED VISUALIZATION OF DIAMOND NANOSTRUCTURE

И.Е. Еремин¹, Е.А. Подолько²
I.E. Eremin, E.A. Podolko

¹Амурский государственный университет,
Игнатьевское шоссе, д. 21, г. Благовещенск, Амурской области, 675027, Российская Федерация

Amur State University
Ignatyevskoe sh. 21, Blagoveshchensk, Amur Region, 675027, Russian Federation

²Дальневосточный государственный аграрный университет
Политехническая, 86, г. Благовещенск, Амурской области, 675000, Российская федерация

Far Eastern State Agrarian University
Polytechnic, 86, Blagoveshchensk, Amur Region, 675000, Russian Federation

e-mail: marinecops@mail.ru; evgpodolko@mail.ru

Аннотация. Рассматривается модифицированная трактовка электронной конфигурации неполярной валентной химической связи алмаза. Приведены результаты опосредованной визуализации электронно-атомного строения элементарной ячейки рассматриваемого материала.

Resume. We consider the modified interpretation of the valence electron configuration of non-polar chemical diamond connection. The results of the indirect visualization of electron atomic structure of the material in the unit cell.

Ключевые слова: кибернетическая модель диэлектрической проницаемости, электронная конфигурация, тип кристаллической решетки.

Keywords: cybernetic model of permittivity, electron configuration, the type of crystal lattice.

Введение

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, алмаз является популярным объектом исследований, проводимых в самых разных областях науки и техники.

В свою очередь, учитывая сложные квантово-механические эффекты, проявляющиеся на атомарном уровне, особое значение имеет проблема моделирования тонкой структуры наносистем.

Визуализация особенностей электронно-атомного строения конкретного образца может быть выполнена путем пространственного моделирования местоположения узловых точек его ядерного каркаса, окруженного электронными оболочками определенной конфигурации. При этом для определения искомых геометрических параметров предлагаются относительно простые вычислительные методики, опирающиеся на обработку вполне доступных экспериментальных данных.



Общая характеристика предлагаемого метода

Известно, что углерод – шестой химический элемент периодической таблицы Менделеева с электронной конфигурацией основного состояния атома С: $1s^2 2s^2 2p^2$. Четыре внешних (валентных) электрона соответствуют одной спаренной $2s$ -орбитали, а также неспаренным $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталям. Общепринято считается, что при образовании химической связи (неполярной ковалентной), возникающей между соседними частицами углерода, по одному $2s$ -электрону атомов С переходят на вакантные $2p_z$ -орбитали. На основании такого толкования механизма физической реализации рассматриваемых химических связей, каждый из химически соединенных между собой соседних атомов углерода приобретает электронную конфигурацию вида $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$.

Результаты проведенных ранее прикладных исследований [Костюков, Еремин, 2004], показали, что эффективность математического моделирования оптических и диэлектрических спектров веществ, обладающих полярным ковалентным типом химической связи, могут быть значительно повышена за счет ее чисто ионного толкования.

Таким образом, в рамках видоизмененной трактовки механизма реализации неполярной ковалентной связи, возникающей для каждой пары соседних атомов алмаза, предполагается, что одна их половина переходит в катионное состояние C^{4+} , а другая – в анионное состояние C^{4-} .

Основное преимущество изменений, предлагаемых авторами, заключается в том, что на их базе становится возможным рассматривать частицы углерода в форме несжимаемых ионных шаров, обладающих сложной электронной структурой. При этом достаточно адекватная математическая модель их упругой электронной поляризации может быть описана с помощью соответствующей системы линейных дифференциальных уравнений вида:

$$\frac{d^2 \mu_k(t)}{dt^2} + 2\beta_k \frac{d\mu_k(t)}{dt} + \omega_{0k}^2 \mu_k(t) = \frac{2e^2}{m_e} E(t), \quad k = \overline{1, 6}, \quad (1)$$

$$E(t) = E_0(t) - \frac{2}{3\epsilon_0} N \sum_{i=1}^6 \mu_i(t),$$

где $\mu_k(t)$ – функции индуцированных дипольных моментов электронных пар каждой разновидности; β_k и ω_{0k} – коэффициенты затухания и частоты их собственных колебаний; q_e и m_e – заряд и масса электрона; $E(t)$ – напряженность эффективного поля; $E_0(t)$ – напряженность внешнего поля; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; N – объемные концентрации связей С – С.

На основании исходного описания изучаемых процессов вида (1) вытекает кибернетическая модель комплексной диэлектрической проницаемости алмаза, использующая уравнения комплексных поляризуемостей $\alpha_k(j\omega)$ каждой из рассматриваемых электронных пар [Костюков, Еремин, 2008; Еремин и др., 2010; Жилиндина, Еремин, 2012; Еремин и др., 2013; Еремин и др., 2014]:

$$\varepsilon(j\omega) = 1 + \frac{2}{3\epsilon_0} N \sum_{i=1}^6 \alpha_i(j\omega); \quad (2)$$

$$\alpha_k(j\omega) = \frac{2e^2/m_e}{\omega_{0k}^2 - \omega^2 + j2\beta_k\omega}, \quad k = \overline{1, 6}.$$

Для утилитарных расчетов собственных частот вынужденных электромагнитных колебаний каждой из орбиталей можно использовать формулы:

$$\omega_{0k}^2 = \frac{Q_k e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r_k^3}, \quad r_k = \frac{n_k^2 \hbar^2}{Q_k e^2 m_e}, \quad k = \overline{1, 6}, \quad (3)$$

где Q_k – эффективный заряд атомного остатка, влияющий на заданную электронную орбиталь; r_k – радиус сферической электронной орбиты; n – главное квантовое число орбитали; \hbar – постоянная Планка.

В свою очередь, для определения величины зарядов атомных остатков, эффективно влияющих на электроны определенных орбиталей, могут использоваться методы описания линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО), хорошо характеризующие внутреннюю энергию различных кристаллов. Самым лучшим МО ЛКАО считаются атомные орбитали слэтеровского типа. При этом значение эффективного заряда Q связано с порядковым номером Z химического элемента и величиной σ экранирования его ядра внутренними электронными оболочками.

Численное значение σ находится посредством группировки орбиталей по оболочкам ($1s$), ($2s$, $2p$), ($3s$, $3p$), ($3d$), ($4s$, $4p$), ($4d$), ($4f$) и т.д., представляя собой сумму экранирующих вкладов, вносимых электронами каждой из групп.



Принимая во внимание, что эмпирическая методика Слэтера была изначально разработана для стационарных атомов вещества, то для повышения эффективности производимых расчетов, следует использовать ее модифицированный вариант, см. например [Костюков, Еремин, 2004; Еремин и др., 2010; Еремин и др., 2014], на базе которого эффективные заряды электронных орбиталей частиц алмаза могут быть представлены как:

$$Q_{1s^2} = Z - \sigma_1; \quad Q_{2s^2} = Z - \sigma_2; \quad Q_{2p_x^2} = Z - \sigma_3; \quad Q_{2p_y^2} = Z - \sigma_4; \quad Q_{2p_z^2} = Z - \sigma_5, \quad (4)$$

здесь σ_1 – типовое значение экранирующего вклада электронов 1s-орбитали, равное 0,30; $\sigma_2... \sigma_5$ – экранирующие вклады внешних (оптических) электронов аниона C^{4-} , оптимизируемые с учетом соответствующего количества внутренних электронов на основе данных физического эксперимента.

Вычисление коэффициентов затухания электронных колебаний β_k по классическим формулам является не достаточно точным, поэтому их величины целесообразно рассматривать в общем виде:

$$\beta_k = b_k \omega_{0k}, \quad k = \overline{1,6}, \quad (5)$$

где b_k – коэффициенты пропорциональности, оптимизируемые на основе данных физического эксперимента.

Концентрации единичных углеродных связей С – С, имеющих место для единицы объема исследуемого образца, могут быть рассчитаны как:

$$N = \rho / m, \quad (6)$$

где ρ – плотность материала; m – суммарная масса связанных частиц.

Кроме того, оптимизированные величины σ_k и b_k , могут быть представлены в следующем виде (таблица 1).

Таблица 1
Расчетные данные

Величины	Электронные орбитали				
	$1s^2$	$2s^2$	$2p_x^2$	$2p_y^2$	$2p_z^2$
σ_k	0,30	3,38	4,16	4,24	4,30
b_k	0,001	0,100	0,050	0,150	0,100

Оптимизированные величины σ_k и b_k
Optimized values σ_k and b_k

Необходимо отметить, что традиционное раскрытие внутренней структуры вещества базируется на прямой фиксации электронно-атомного строения конкретных наноструктур, проводимой с помощью дорогостоящего приборного оборудования и требующей специальной технологической обработки изучаемых образцов. С другой стороны, визуализация структурных особенностей наносистем может быть выполнена посредством пространственного геометрического моделирования местоположения узловых точек их атомно-ядерного каркаса, окруженных электронными оболочками определенной конфигурации.

Приняв позицию произвольной частицы кристалла за начало трехмерной ортогональной системы отсчета, координаты частиц его ближайшего окружения, составляющих структуру рассматриваемого типа, могут быть достаточно просто выражены через величину межъядерного расстояния в его формульной единице. Кроме того, для расчета межъядерных расстояний R могут быть применены стереохимические формулы, учитывающие тип кристаллической решетки.

В свою очередь, знание коэффициента γ компактности решетки исследуемого кристалла, а также величин его молекулярной массы и табличного значения физической плотности позволяет использовать выражение:

$$R = \sqrt[3]{\frac{\gamma \cdot m}{\rho}}. \quad (7)$$

При этом на базе альтернативной трактовки образования углеродных связей вида С – С каждая пара соседних атомных узлов будет заселена ионизированными частицами углерода вида C^{4+} и C^{4-} .

Следует отметить, что теоретический расчет межъядерных расстояний алмаза, реализуемый по формуле (7) для значения $\gamma = 3\sqrt{3}/16$, отвечающего алмазоподобной решетке, дает величину $R = 1,545 \cdot 10^{-10}$ м, что полностью совпадает с данными соответствующих физических измерений.



При этом учитывая формулы вида (3), непосредственная дефиниция геометрических размеров электронных оболочек частиц C^{4+} и C^{4-} , образованных совокупностью соответствующих электронных орбиталей, может быть реализована на основе расчетных данных, представленных в таблице 2.

Таблица 2

Расчетные данные

Величины	Электронные орбитали				
	$1s^2$	$2s^2$	$2p_x^2$	$2p_y^2$	$2p_z^2$
$\omega_{ok}, 10^{16}$ рад/с	134,32	3,5473	1,7496	1,6007	1,4935
$r_{kz}, 10^{-10}$ м	0,0928	0,8079	1,1504	1,2027	1,2451

Размеры электронных орбиталей
The dimensions of the electron orbitals

Результаты опосредованной визуализации электронно-атомного строения элементарной ячейки алмаза приведены на рисунке 1.

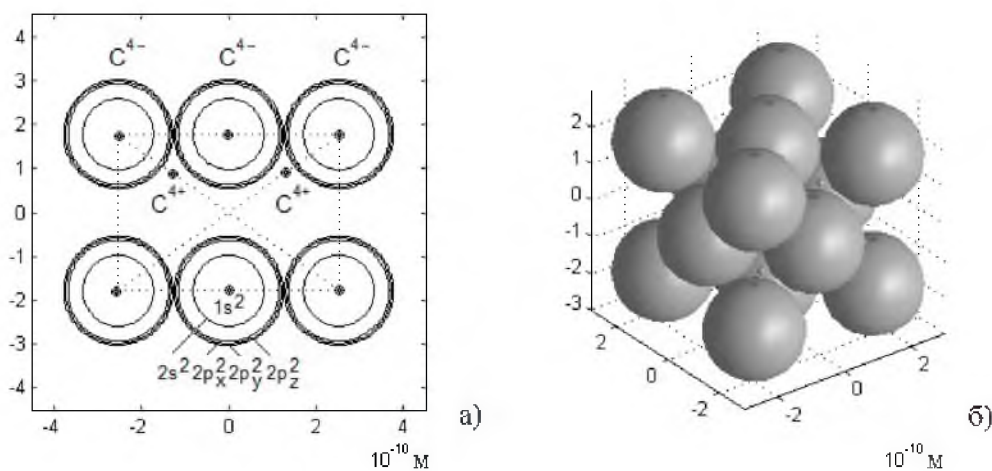


Рис. 1. Опосредованная визуализация кристаллической решетки алмаза: а) – сечение диагональной плоскости; б) – трехмерная модель структуры

Fig. 1. The mediated visualization of a diamond crystal lattice: a) – the diagonal plane section; b) – three-dimensional structure model

Заключение

Главным достоинством описанного метода является реализуемая в его рамках возможность достаточно обоснованной визуализации наноструктуры материалов, проводимой на базе использования его легко измеряемых макропараметров. Данный метод оказывается практически приемлемым для исследования образцов, находящихся в различных агрегатных состояниях, при этом уровень детализации внутренней структуры вещества оказывается выше, чем у современных средств электронной микроскопии высокого разрешения.

Кроме того, модель электронной поляризации кристаллических веществ, описываемая в настоящей работе, является детально проработанной и достаточно универсальной, т.е. доведенной до прикладного уровня. Следовательно, ее практическое использование для изучения внутреннего строения кристаллических веществ может оказаться полезным для дальнейшей эволюции теоретических основ физики конденсированного состояния, обеспечивающих развитие современных нанотехнологий.



Список литературы
References

1. Еремин И.Е., Жилиндина О.В., Бартошин А.С. 2013. Моделирование упругой электронной поляризации фианита. *Стекло и керамика*. 9: 22-23.
Eremin I.E., Zhilindina O.V., Bartoshin A.S. 2014. Modeling of the Elastic Electronic Polarization of Fianite. *Glass and Ceramics*. 9-10: 331-332. (in Russian)
2. Еремин И.Е., Еремина В.В., Жилиндина О.В. 2014. Моделирование упругой электронной поляризации высокотемпературного стекла. *Стекло и керамика*. 2: 7-9.
Eremin I.E., Eremina V.V., Zhilindina O.V. 2014. Modeling of the Elastic Electronic Polarization of High-Temperature Glass. *Glass and Ceramics*. 1-2: 45-47. (in Russian)
3. Еремин И. Е., Еремина В. В., Костюков Н. С., Моисеенко В. Г. 2010. Упругая электронная поляризация конденсированных диэлектриков. *Доклады Академии наук*. 5: 432.
Eremin I.E., Eremina V.V., Kostyukov N.S., Moiseenko V.G. 2010. Elastic Electron Polarization of Condensed Dielectrics. *Doklady Physics*. 6: 257-260. (in Russian)
4. Еремин И.Е., Еремин Е.Л., Демчук В.А., Моисеенко В.Г. 2014. Электронные свойства кристаллических фторидов кубической сингонии. *Доклады Академии наук*. Т. 454. №3: 274-277.
Eremin I.E., Eremin E.L., Demchuk V. A., Moiseenko V.G. 2014. Electronic Properties of Crystalline Fluorides of a Cubic Crystal System. *Doklady Physics*. 1: 6-9. (in Russian)
5. Жилиндина О.В., Еремин И.Е. 2012. Моделирование упругой электронной поляризации кордьеритовой керамики Л-24. *Стекло и керамика*. 7: 30-32.
Zhilindina O.V., Eremin I.E. 2012. Modeling of the Elastic Electronic Polarization of Cordierite Ceramic L-24. *Glass and Ceramics*. 7-8: 241-242. (in Russian)
6. Костюков Н. С., Еремин И. Е. 2004. Кибернетическая модель процесса упругой электронной поляризации диэлектрика. *Электричество*. 1: 50-54.
Kostyukov N.S., Eremin I.E. A 2004. Cybernetic Model for Simulating Elastic Electronic Polarization of a Dielectric. *Electrichestvo*. 1: 50-54. (in Russian)
7. Костюков Н. С., Еремин И. Е. 2008. Моделирование диэлектрического спектра кварца в области установления процессов электронной поляризации. *Известия высших учебных заведений. Физика*. 11: 1149-1156.
Kostyukov N.S., Eremin I.E. 2008. Modeling of Quartz Dielectric Spectrum in the Region of Establishing Electron Polarization Processes. *Russian Physics Journal*. 11: 1149-1156. (in Russian)