

**Моделирование орбиталей
в тетраэдре кристалла кубического углерода**

С.А. Неустроев

*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
г. Москва, Россия*

doloto@list.ru

Процесс получения пленок алмаза зависит от энергетического состояния частиц газовой фазы и топологии поверхности осаждения, а также от положения и вида орбиталей в тетраэдре кристалла кубического углерода.

Приведена визуализация ячейки кубического углерода c -C в гексагональной анаморфозе. Визуализация выявила тетраэдры, а также положения и вид орбиталей. Орбитали выглядят плоскими, выпуклыми, замкнутыми кривыми, которые охватывают каждую пару смежных атомов. Определены параметры этих кривых. Вычисленные значения параметров орбиталей тетраэдров c -C совпадают с математическим определением эллипса.

Применение модели эллиптической орбитали для вычисления распределения потенциала между смежными атомами позволит определить необходимую энергию частиц, поступающих к поверхности из пространства при осаждении пленок c -C.

Ключевые слова: кубический углерод; гексагональная призма; тетраэдры; эллиптические орбитали связей; алмазные пленки.

Для цитирования: Неустроев С.А. Моделирование орбиталей в тетраэдре кристалла кубического углерода // Изв. вузов. Электроника. – 2017. – Т.22. – №2. – С. 120–127. DOI: 10.24151/1561-5405-2017-22-2-120-127

Modeling of Orbitals in *c*-C Crystal Tetrahedron

S.A.Neoustroev

National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia

doloto@list.ru

The practical application of the elliptical orbital model for calculation of the potential distribution between adjacent atoms will permit to determine the energy of the particles moving to the surface from space while depositing *c*-C films.

The visualization of *c*-C cell in hexagonal amorphous has been presented. The visualization has revealed the tetrahedrons as well as the orbitals location and form. The orbitals look as flat, convex, closed curves, which envelope each pair of adjacent atoms. The parameters of these curves have been determined. The calculated values of orbitals parameters of *c*-C tetrahedrons are consistent with the ellipse mathematical definition.

The process of producing diamond films depends on the state of the gas phase particles and on the deposition surface topology, as well as on position and the form of orbitals in cubic carbon crystal tetrahedron.

Keywords: *c*-C; hexahedron prism; tetrahedrons; ellipse orbital; bonds.

For citation: Neoustroev S.A. Modeling of Orbitals in *c*-C Crystal Tetrahedron // Proc. of universities. Electronics. – 2017. – Vol.22. – №2. – P. 120–127. DOI: 10.214151/1561-5405-2017-22-2-120-127

Введение. Получение алмазных пленок и покрытий, формируемых из газовой фазы, – перспективное направление электроники [1]. Применение таких пленок улучшает конструктивные решения и характеристики выпускаемых и создаваемых приборов, а также обеспечивает многократное удешевление производства и уменьшение количества вредных отходов. Процесс получения пленок алмаза зависит от энергетического состояния частиц газовой фазы и топологии поверхности осаждения. Энергия атомов углерода, вступающих в химическую связь с поверхностными атомами кристалла, должна содержать и кинетическую составляющую. В работе [2] показано, что значение энергии движения атомов, приближающихся к месту вхождения в кристалл, должно быть достаточным для преодоления потенциального барьера над ним. В местах с большей энергией такие атомы отталкиваются. Можно говорить, что кинетическая энергия таких частиц ограничивается нижним и верхним пределом.

Вхождение атомов углерода газовой фазы в растущий кристалл алмаза представляет собой химическую реакцию, которая сопровождается образованием связей. При этом необходимо учитывать влияние многих факторов, в том числе топологию расположения атомов на поверхности роста, межатомные расстояния, энергию связи, а также положения и вид орбиталей электронов.

В настоящей работе проводится визуализация орбиталей в тетраэдрах кубического углерода и определяются их параметры.

Ячейка кубического углерода. Ячейка кубического углерода *c*-C – разновидность алмаза – относится к примитивной сингонии с плотнейшей упаковкой, как и некоторые полупроводники и металлы. Это куб, в углах и середине граней которого находятся

атомы углерода, его пространственная постоянная $a = 2,826195716 \cdot 10^{-10}$ м [3] и определена по плотности. В гексагональной анаморфозе такой куб выглядит трехслойной структурой ...АВСА..., ячейку которой можно представить призмой с двумя базовыми плоскостями A_i и A_{i+1} в виде шестиугольников, а также с двумя промежуточными плоскостями B_i и C_i . Атомы углерода располагаются в центре и углах гексагонов базовых плоскостей, атомы промежуточных плоскостей занимают лунки, образованные сферами атомов базовых плоскостей. Лунки и атомы промежуточных плоскостей смещены относительно расположения базовых плоскостей, но их гексагональная конфигурация расположения на плоскостях B_i и C_i подобна расположению атомов на базовых плоскостях. В работе [2] подробно приведено построение призмы.

Пространственные постоянные призмы a_h и c_h определяются по значению постоянной куба: сторона гексагона $a_h = a/\sqrt{2} = 1,998422156 \cdot 10^{-10}$ м [3], она также равна радиусу его описанной окружности; высота призмы c_h определяется исходя из объема куба $V_{\text{куб}}$ с учетом количества атомов в ячейках (в кубе их четыре, в призме – девять). Объем гексагональной призмы $V_{\text{пр}}$ и постоянная пространственной ячейки c_h вычисляются по формуле $V_{\text{пр}} = V_{\text{куб}} \cdot 9/4 = F \cdot c_h$, где F – площадь гексагона базовой плоскости, состоящей из шести равносторонних треугольников со стороной a_h .

В результате вычислений получены следующие значения: $F = 10,37591387 \cdot 10^{-20}$ м²; $V_{\text{пр}} = 50,79128721 \cdot 10^{-30}$ м³; а $c_h = 4,895114575 \cdot 10^{-10}$ м.

Гексагон $DEFGHJ$ (рис.1) окружают подобные гексагоны, им присвоены номера от 1 до 17. Нумерация атомов, находящихся в окружающих гексагонах, соответствует номерам гексагона. Расстояние между плоскостями в гексагональной призме равно 1/3 части ее высоты ($c_h/3 = 1,631704858 \cdot 10^{-10}$ м).

Из таких призм состоит совершенный кристалл *c*-С, и они повторяются как вдоль главной оси, так и в перпендикулярных к этой оси направлениях неограниченно.

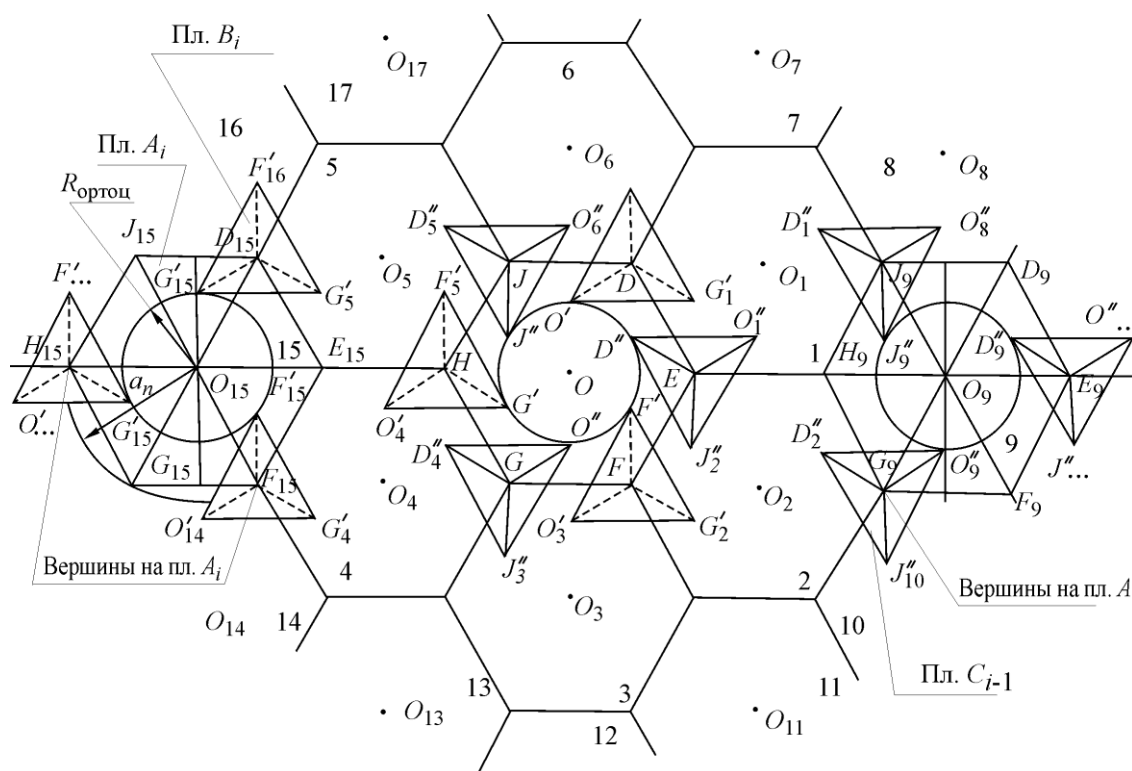


Рис.1. Расположение тетраэдров на базовой плоскости A_i в призме $A_i B_i C_i A_{i+1}$

В призме можно выявить гипотетические тетраэдры [4]. Построение тетраэдра сводится к соединению отрезками прямых центров четырех сомкнутых сфер атомов углерода. Центры трех сомкнутых сфер на плоскости являются углами равностороннего треугольника – это основание тетраэдра, а центр четвертого атома, находящегося в лунке между атомами основания, оказывается вершиной тетраэдра. Все грани этого тетраэдра равны, а длина ребер соответствует постоянной a_h призмы. Атомы, расположенные в вершинах тетраэдра, образуют по три внутренние связи с соседними атомами. На их образование каждый атом тетраэдра затрачивает по три валентности. При этом четвертая валентность каждого атома насыщается взаимодействием с атомами окружения – это могут быть атомы или тетраэдры.

Расположение тетраэдров на базовой плоскости A_i кристалла c -C показано на рис.1. Правильный шестиугольник $D_{15}E_{15}F_{15}G_{15}H_{15}J_{15}$ вписан в окружность радиуса a_h . Атомы углерода занимают центр и углы гексагона. Большие диагонали образуют шесть равносторонних треугольников, через их ортоцентры проведена окружность радиусом $R_{\text{ортоц.}}$. Положение ортоцентров треугольников совпадает с центрами лунок, образованными атомами плоскости A_i . Атомы углерода, находящиеся в углах гексагона D_{15} , F_{15} и H_{15} , являются вершинами тетраэдров, а их основания расположены на плоскости B_i выше плоскости A_i и обозначены штрихом. Вершинами тетраэдров гексагона $D_9E_9F_9G_9H_9J_9$ являются атомы углов E_9 , G_9 и J_9 , их основания, обозначенные двумя штрихами, расположены на плоскости C_{i-1} ниже плоскости A_i . Гексагон $DEFGHJ$ – совмещенное изображение гексагонов 15 и 9. Углы гексагона являются вершинами тетраэдров, а их основания находятся выше и ниже плоскости A_i . Расположив одну над другой две такие сборки, можно получить структуру $C_{i-1}A_iB_iC_iA_{i+1}...$, которая является рассматриваемой призмой. В ее объеме содержатся три тетраэдра с основаниями на плоскости B_i и три тетраэдра с основаниями на плоскости C_i . Вершины этих тетраэдров находятся на плоскостях A_i и A_{i+1} соответственно. В границах гексагона $DEFGHJ$, расположенного на плоскости A_i , размещается только по одному углу каждого тетраэдра, а другие два угла каждого тетраэдра размещаются в прилегающих гексагонах.

Параметры кристалла кубического углерода в гексагональной анаморфозе приведены в табл.1.

Таблица 1

Параметры кристалла кубического углерода в гексагональной анаморфозе
(пространственная постоянная ячейки $a = 2,826195716 \cdot 10^{-10}$ м)

Фигура	Параметр	Значение
Тетраэдр	Радиус описанной окружности основания $R_{\text{оп}}$, м	$1,153789571 \cdot 10^{-10}$
	Высота H , м	$1,631704856 \cdot 10^{-10}$
	Длина ребра тетраэдра a_h , м	$1,998422156 \cdot 10^{-10}$
	Орбиталь тетраэдра:	
	- эксцентриситет $e_{\text{орб}}$	0,816496581
	- фокусное расстояние $c_{\text{орб}}$, м	$0,999211078 \cdot 10^{-10}$
	- малая полуось $b_{\text{орб}}$, м	$0,706548929 \cdot 10^{-10}$
Призма	- большая полуось $l_{\text{орб}}$, м	$1,223778643 \cdot 10^{-10}$
	Радиус описанной окружности гексагона a_h , м	$1,998422156 \cdot 10^{-10}$
	Высота c_h , м	$4,895114575 \cdot 10^{-10}$

На рис.2 на фоне гексагона $DEFGHJ$ приведены внешние связи тетраэдров, обеспечивающие насыщение валентностей атомов, входящих в призму:

- связи между центральным атомом гексагона O и вершинами тетраэдров H и E , а также аналогичные связи в смежных гексагонах 1, 2, 4 и 5. Эти связи между атомами расположены на плоскости A_i и обозначены штрихпунктиром. Длина связей равна a_h ;

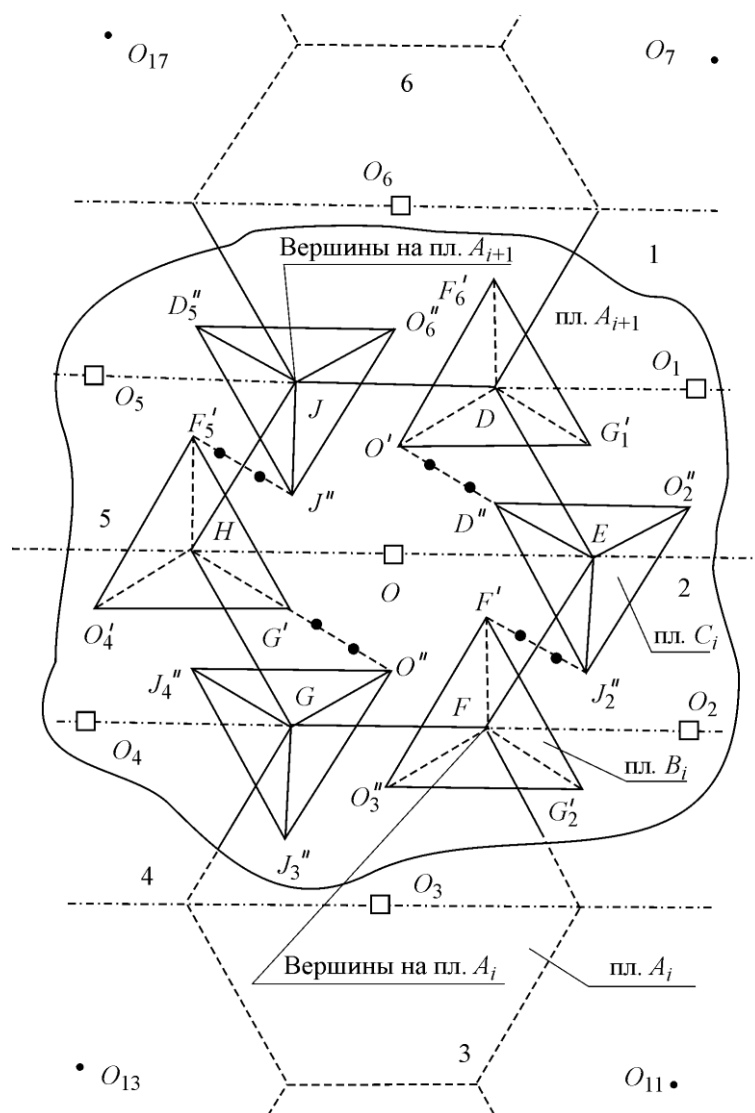


Рис.2. Расположение связей между тетраэдрами, тетраэдрами и центральным атомом гексагона, а также между призмами: \cdots — связи между центральным атомом гексагона O и атомами его большой диагонали H и E ; $\cdots \square$ — связи между центральными атомами базовых плоскостей призм $A_{i-1} A_i$, $A_i - A_{i+1}$ и т.д.; $\cdots \bullet$ — проекция связи между атомами оснований тетраэдров, расположенных на плоскости B_i , и атомами оснований тетраэдров, расположенных на плоскости C_i

- связи между центральным атомом O гексагона $DEFGHJ$, расположенного на плоскости A_i , с центральными атомами гексагонов плоскостей A_{i-1} и A_{i+1} , которые находятся ниже и выше плоскости A_i . Эти связи обозначены линиями с квадратом. Длина связей равна c_h ;

- связи между атомами оснований тетраэдров, находящихся на плоскости B_i , с атомами оснований тетраэдров, которые находятся на плоскости C_i . Эти связи обозначены линиями $O'-D''$, $F'-J''_2$, $G'-O''$ и F'_5-J'' . Длина связей равна геометрической сумме радиуса описанной окружности основания тетраэдра ($R_{\text{оп}} = R_{\text{ортоц}}$, см. рис.1) и расстояний между основаниями тетраэдров, расположенных на рассматриваемых плоскостях:

$$\sqrt{R_{\text{оп}}^2 + H^2} = 1,998422156 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

При построении всех связей учтен запрет на их взаимное пересечение.

Приведенные построения обеспечивают полное насыщение валентностей атомов углерода в тетраэдрах, гексагонах и призме, а также в кристалле *c*-C. Все связи проявляются как простые химические. Ординарность, направленность и обособление, а также отсутствие свободных зарядов позволяют сравнивать эти связи с простыми связями двухатомных молекул. Электронное облако таких молекул охватывает два положительных заряда, а его ось (прямая между ними) является осью симметрии бесконечного порядка с бесконечным числом плоскостей симметрии [5]. Взаимодействие электронов связи между собой (расталкивание) обуславливает легкость перехода из одной плоскости в другую. По каждой из этих плоскостей могут проходить силовые линии, совокупность которых имеет вид облака.

В отличие от электронов связей свободных молекул пересечения осей связей между атомами в *c*-C отсутствуют, а возможность бокового направления движения электронов связи в *c*-C ограничена. Следствием этого является образование плоских траекторий их движения. Из этого следует, что связь в *c*-C (твердом диэлектрике с плотнейшей упаковкой) возможна только в виде плоской выпуклой замкнутой кривой, которая охватывает пару смежных атомов тетраэдра. Ребро тетраэдра является осью, а середина оси – центром. Орбиталь находится в плоскости, проходящей через ребро и центр тетраэдра. Подобное стеснение орбиталей наблюдается в алканах, например в октане. Боковые орбитали связей углерода с водородом ... – CH₂ – CH₂ – располагаются в плоскости, перпендикулярной главной оси.

Распределение потенциалов между двумя равными и одноименными зарядами. В работе [6] в координатах *x*, *y* приведена зависимость потенциала от расстояния между двумя равными и одноименными зарядами. Это кривая второго порядка – гипербола, ее фокусное расстояние *c*. Асимптотами являются прямые, проходящие через центр под углом β к оси абсцисс ($\tan \beta = \sqrt{2}$). Вращение асимптот вокруг оси гиперболы ведет к образованию конуса с двухполостным гиперболоидом; вращение асимптот вокруг мнимой оси гиперболы выявляет конус с однополостным гиперболоидом.

Конические сечения – кривые второго порядка – в законченной форме отражены в канонических уравнениях гиперболы и эллипса. Их уравнения отличаются только знаком у второго члена (*y* эллипса – «плюс», *y* гиперболы – «минус»). Это и отражает их ортогональность и сопряженность – они расположены во взаимно ортогональных плоскостях.

Сечение конуса с однополостным гиперболоидом плоскостью, перпендикулярной его оси, выявляет окружность с радиусом, равным расстоянию от центра до заряда. Эта окружность является предельным случаем эллипса с нулевым эксцентриситетом. Другие сечения с углами в диапазоне $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ выявляют набор эллипсов с соответствующими эксцентриситетами. Сечение конуса плоскостью, перпендикулярной его образующей, выявляет эллипс, сопряженный с гиперболой с фокусным расстоянием $c_{орб}$. Угол наклона α этой плоскости есть дополнительный к углу β . Его тангенс равен отношению малой полуоси орбитали к ее фокусному расстоянию: $\tan \alpha = b_{орб}/c_{орб} = 1/\sqrt{2}$.

Параметры эллиптической орбитали в тетраэдре *c*-C. Возможность привлечения электростатической модели взаимодействия двух равных и одноименных зарядов (это могут быть заряды атомов ребра тетраэдра) рассмотрена с использованием межатомного расстояния и других параметров тетраэдра *c*-C, а также приведенных представлений о сечениях конуса с однополостным гиперболоидом.

На рис.3 изображена искомая кривая и ее параметры. Это центральная кривая с центром *P*, ее ось – ребро $O'G'_1$ тетраэдра, вершиной которого является угол *D* гексагона *DEFGHJ* (см. рис.1, 2). Допустимо считать, что отрезок прямой от центра ребра *P* до каждого атома *O'* и *G'_1* является фокусным расстоянием $c_{орб}$, а вместе с продолже-

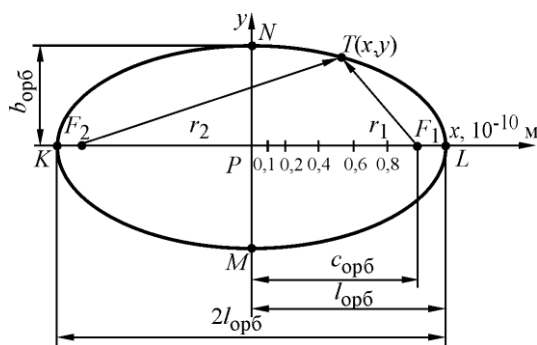


Рис.3. Схема для расчета параметров эллиптической орбитали в тетраэдре c-C

нием каждого отрезка до пересечения с орбиталью в точках K и L – полуосью длиной $l_{\text{орб}}$. Перпендикулярно к ней располагается малая ось MN и малые полуоси PM и PN длиной $b_{\text{орб}}$.

Искомая зависимость представлена в виде плоской замкнутой выпуклой кривой, охватывающей два заряда атомов ребра тетраэдра, расположенных от срединной точки ребра тетраэдра P на расстоянии $a_H/2 = c_{\text{орб}}$; она симметрична относительно осей координат P - x и P - y . Можно представить, что пересечение кривой координатных осей

происходит по нормали – это точки K и L на оси абсцисс и точки M и N на оси ординат. Расстояние от срединной точки P до точки M , а также точки N равно: $b_{\text{орб}} = c_{\text{орб}}/\sqrt{2} = 0,706548929 \cdot 10^{-10}$ м, расстояние от срединной точки P до точки K и L равно: $l_{\text{орб}} = 1,223778643 \cdot 10^{-10}$ м. Эти расстояния соответствуют понятиям малой и большой полуоси кривой. Вследствие того, что орбиталь охватывает два заряда, она характеризуется соответствующим эксцентриситетом: $e_{\text{орб}} = c_{\text{орб}}/l_{\text{орб}} = 0,816496581$.

Совпадение значений эксцентриситета и полуосей орбитали недостаточно для того, чтобы кривая являлась эллипсом (необходимо совпадение пяти точек).

Следует отметить, что существование четырех точек искомой кривой не исключает изменений монотонности ее хода в диапазоне от центра P до вершины L в промежутках. Для выявления таких «провалов» в кривой от фокусов F_1 и F_2 к текущей точке T могут быть проведены векторы, а их сумма $|r_1| + |r_2|$ должна быть равна большой оси.

В табл.2 приведены рассчитанные значения для шести точек кривой, включая точку, соответствующую фокусному расстоянию. Все определяемые точки расположены в одном из квадрантов орбитали (см. рис.3), их положение является суммой расстояний до соответствующих фокусов и сравнивается с удвоенной длиной большой полуоси. Эти расстояния вычисляются по известным соотношениям:

$$r_1 = TF_1 = l_{\text{орб}} - e_{\text{орб}} x; \quad r_2 = TF_2 = l_{\text{орб}} + e_{\text{орб}} x,$$

где x – координата (расстояние от центра орбитали l вдоль большой полуоси к вершине L).

Таким образом, параметры орбитали не только совпадают с параметрами эллипса, они удовлетворяют также его математическому определению.

Таблица 2

Рассчитанные значения точек орбитали электронов тетраэдра кубического углерода

x	$e_{\text{орб}} x$	$r_1, 10^{-10}, \text{ м}$	$r_2, 10^{-10}, \text{ м}$	$(r_1 + r_2) \cdot 10^{-10}, \text{ м}$
0,1	0,081649658	1,142128985	1,305428301	2,447557286
0,2	0,163299316	1,060479327	1,387077959	2,447557286
0,4	0,326598632	0,89718001	1,550377275	2,447557285
0,6	0,489897948	0,733880694	1,673404812	2,447557285
0,8	0,653197264	0,570581378	1,876975908	2,447557285
0,999211078	0,815852428	0,407926214	2,039631071	2,447557285

Примечание. Исходные данные: $l_{\text{орб}} = 1,223778643 \cdot 10^{-10}$ м; $e_{\text{орб}} = 0,816496581$; $r_1 + r_2 = 2l_{\text{орб}} = 2,447557286 \cdot 10^{-10}$ м.

Заключение. Пространственное ограничение движения электронов связи в тетраэдрах кристалла *c*-C в направлении, перпендикулярном плоскости связи, в полной мере относится к орбиталям, охватывающим центральные атомы гексагонов $A_{i-1} - A_i$, $A_i - A_{i+1}$ и т.д. Это связи между призмами, их положение соответствует главной оси кристалла. Ось орбитали совпадает с главной осью призмы, а ее плоскость перпендикулярна базовой плоскости, большому диаметру гексагона (см. рис.2, *HE*) и проходит перпендикулярно его малому диаметру.

Сопротивление кристалла *c*-C внешним нагрузкам зависит от количества связей и их энергии. Например, при растяжении призмы вдоль главной оси необходимо учитывать энергию связей между центральными атомами гексагонов базовых плоскостей и энергию связей между основаниями тетраэдров, расположенных на плоскостях B_i и C_i . К таким связям в рассматриваемой призме можно отнести три связи: две расположены в границах гексагона $O'-D''$ и $G'-O''$ и две $F'-J''_2$ и F'_5-J'' в гексагонах 2 и 5. Энергия этих связей вместе с энергией связи между атомами базовых плоскостей меньше энергии связей других сечений призмы. Это, возможно, и выражается в меньшей прочности связей кристалла кубического углерода в направлении его главной оси.

Автор выражает благодарность А.Н. Неустрову за полезную дискуссию и помощь в оформлении статьи.

Литература

1. Твердотельный автоэмиссионный диод / В.А. Беспалов, Э.А. Ильичев, А.Е. Кулешов и др. // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39. – Вып. 4. – С. 46–52.
2. Неустров С.А. Влияние упаковки на воспроизводство сингонии кристалла кубического углерода // Изв. вузов. Электроника. – 2016. – Т. 21. – № 6. – С. 515–519.
3. Неустров С.А. Уточнение параметров ячейки кристалла кубического углерода // Изв. вузов. Электроника. – 2014. – № 6 (110). – С. 86–87.
4. Неустров С.А. Тетраэдрические связи кубического углерода // Изв. вузов. Электроника. – 2010. – № 4 (84). – С. 86–88.
5. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. – М.: Высшая школа, 1984. – 295 с.
6. Говорков В.А. Электрические и магнитные поля. – М.: Энергия, 1968. – 487 с.

Поступила 17.08.2016 г.; принята к публикации 24.01.2017 г.

Неустров Степан Архипович – доктор технических наук, профессор кафедры материалов функциональной электроники МИЭТ (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), doloto@list.ru

References

1. Bepalov V.A., Il'ichev E.A., Kuleshov A.E., et al. Tverdotel'nyj avtoehmissionnyj diod [Solidstate avtoemissive diod]. *Pis'ma v ZHTF – Technical Physics Letters*, 2013, vol. 39, iss. 4, pp. 46–52. (In Russian).
2. Neoustroev S.A. Vliyanie upakovki na vosproizvodstvo singonii kristalla kubicheskogo ugleroda [Influence of Packing on Reproduction of Singonia of *c*-C Crystal]. *Izv. vuzov. Elektronika – Proceedings of universities. Electronics*, 2016, vol. 21, no 6, pp. 515–519. (In Russian). (In Russian).
3. Neoustroev S.A. Utochnenie parametrov yachejki kristalla kubicheskogo ugleroda [More Precise Definition of Paramters in *c*-C Crystal]. *Izv. vuzov. Elektronika – Proceedings of universities. Electronics*, 2014, no. 6 (110), pp. 86–87. (In Russian).
4. Neoustroev S.A. Tetraehdricheskie svyazi kubicheskogo ugleroda [Cubic Carbon Tetrahedral Bonds] *Izv. vuzov. Elektronika – Proceedings of universities. Electronics*, 2010, no. 4 (84), pp. 86–88. (In Russian).
5. Krasnov K.S. *Molekuly i khimicheskaya svyaz'* [Moleculs and chemical bonds]. Moscow, Vysshaya shkola, 1984, 295 p. (In Russian).
6. Govorkov V.A. *Elektricheskie i magnitnye polya* [Electrical and magnetic fields]. Moscow, Energiya, 1968, 487 p. (In Russian).

Submitted 17.08.2016; accepted 24.01.2017