

О ВОЗМОЖНОСТЯХ НАБЛЮДЕНИЯ ВНУТРЕННИХ И ВАЛЕНТНЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ В ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

В. А. Жуков и К. А. Калабушев

Исследовалась принципиальная возможность обнаружения валентных оболочек атомов в электронном микроскопе. Прделаны теоретические расчеты распределения интенсивности в фазовоконтрастном изображении молекулы HF и нейтральных атомов фтора и водорода, помещенных в те же места, что и в молекуле. Обнаружено, что разница между интенсивностями в изображениях свободных атомов и тех же атомов, связанных в молекулу, может достигать 5% от уровня фона, что, в принципе, может быть зафиксировано приборами. Исследованы изображения изолированных атомов, сформированные упруго рассеянными электронами при учете влияния на эти изображения неупругих процессов. Получены распределения интенсивностей в изображениях атомов фтора, германия, ртути. Показано, что влияние неупругих столкновений сказывается на изображении лишь при энергиях в диапазоне 1—10 кэВ. Возможность наблюдения химических связей между атомами этим способом мало вероятна.

В последние годы в просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения стал актуальным вопрос о прямом наблюдении атомов. Реализованы, например, изображения отдельных тяжелых атомов, входящих в состав молекул, состоящих из атомов легких элементов [1, 2]. В связи с этим все чаще поднимается вопрос о возможности наблюдения в приборе более тонких объектов, таких, как валентные электронные оболочки атомов и молекул [3, 4]. В недавно появившейся работе [5] с помощью использования оригинальной голографической методики была продемонстрирована эта возможность при отображении объектов довольно специального вида: одинаковых атомов инертного газа, одинаковым образом ориентированных молекул одного вещества. К сожалению, задача наблюдения электронных оболочек в просвечивающем электронном микроскопе резко осложняется с переходом к реальным объектам, состоящим из атомов разного сорта и произвольным образом ориентированных молекул.

В настоящей работе мы ставили своей целью выяснить, какие возможности имеются на пути визуализации валентных электронных оболочек атомов и молекул с помощью традиционной техники просвечивающей электронной микроскопии. При этом мы предполагали дальнейший рост разрешающей способности приборов.

В работе рассматривается влияние на образование изображения как упругого, так и неупругого рассеяния электронов в объекте.

Рассмотрим сначала механизм образования изображения упруго рассеянными электронами.

§ 1. Отличие изображений свободных атомов от изображений атомов, связанных в молекулу.
Метод фазового контраста.

Ранее нами изучались изображения нейтральных атомов в фазовоконтрастном электронном микроскопе при предельном разрешении [6] и был сделан вывод о том, что в таком изображении при использовании

традиционной техники фазового контраста не удается выделить изображения электронных оболочек. Они дадут вклад в интенсивность изображения столь малый, что он потеряется на фоне изменений интенсивности, вызываемых кулоновским рассеянием на ядрах.¹ Иначе может обстоять дело в случае отображения атомов, связанных в молекулу. Сильно поляризованные вследствие химических связей валентные оболочки могут давать значительные пространственные флуктуации электронной плотности на таких расстояниях от ядра, что их изображение уже не будет сливаться с изображением ядра. В качестве примера рассмотрим молекулу HF с сильной полярной связью, которая состоит из двух ионов, и сравним ее изображение с изображением нейтральных атомов фтора и водорода, помещенных в точки, соответствующие положению атомов в молекуле HF. Для получения оценки сверху разницы интенсивности в этих изображениях рассмотрим формирование изображения в идеальном приборе, свободном от aberrаций.

В этом приближении атомы и молекулы представляют собой чисто фазовый объект. Изменение фазы χ при прохождении плоской освещающей электронной волны через объект дается формулой

$$\chi = \frac{1}{v} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x, y, z') dz', \quad (1)$$

где x, y — декартовы координаты точки наблюдения, v — скорость электрона относительно неподвижного атома; $\varphi(x, y, z')$ — электрический потенциал объекта.

Эта и все последующие формулы даны в атомной системе единиц.

Электрический потенциал молекулы будем представлять в виде потенциала Вентцеля нейтрального атома фтора с добавленным дипольным моментом двух разноименных элементарных зарядов, один из которых находится в центре атома фтора, а второй — в центре атома водорода. В этой модели электрический потенциал имеет вид

$$V_{\text{HF}} = \frac{Z+1}{r_2} \left[\exp\left(-\frac{r_2}{R_F}\right) - \frac{1}{Z+1} \right] + \frac{1}{r_1}, \quad (2)$$

где Z — атомный номер фтора, R_F — параметр модели Вентцеля, равный 1 для фтора [7], r_1 и r_2 — расстояние от точки наблюдения до центра атомов H и F соответственно.

Расстояние между центрами атомов фтора и водорода равно $1.733a_0$, где $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ — боровский радиус. Ясно, что этот вид потенциала отличается от истинного молекулярного потенциала и лишь асимптотически совпадает с последним, а именно при а) $r_1 \rightarrow 0$, б) $r_2 \rightarrow 0$, в) $r_1, r_2 \rightarrow \infty$. В этом потенциале молекулярная связь считается настолько сильной, что электрон с атома водорода полностью перешел на фтор, тогда как на самом деле это происходит лишь частично. Но тем самым отличие молекулы от двух нейтральных атомов будет наиболее резкое, а в изображении это различие проявится максимально. Таким образом, проводя расчет интенсивности в изображении, используя потенциал (2), мы найдем оценку сверху для различия в изображении нейтральных атомов и молекулы.

Для визуализации изображения чисто фазового объекта необходимо применять специальную технику фазового контраста, заключающуюся, например, во введении пластинки $\lambda/4$ в заднюю фокальную плоскость объектива [8, 6]. Тогда интенсивность в изображении примет вид

$$I_{\text{HF}} = |\exp(i\chi) - 1 + i|^2 = 3 + 2(\sin \chi - \cos \chi). \quad (3)$$

¹ Следует отметить, что для случая изображения ансамбля одинаковых атомов голографическая методика Бартелля позволяет исключить кулоновское рассеяние.

Рассмотрим распределение интенсивности на линии, соединяющей центры ионов F^- и H^+ . В случае слабого фазового объекта, когда изменение фазы в объекте мало, на расстояниях, где применимо приближение эйконала, распределение интенсивности в изображении запишется

$$I_{HF} \approx 1 + 2\chi = 1 + \frac{2\lambda}{\pi} \left[10K_0(r_2) + \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \right], \quad (4)$$

K_0 — функция Макдональда.

Для сравнения приведем формулу для распределения интенсивности в изображении двух нейтральных атомов фтора и водорода, находящихся на том же расстоянии, что и в молекуле HF

$$I_{H^0F^0} \approx 1 + \frac{2\lambda}{\pi} [9K_0(r_2) + K_0(2r_1)]. \quad (5)$$

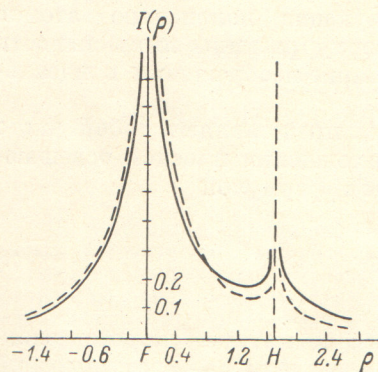


Рис. 1. Распределение интенсивности в изображении молекулы и атомов фтора и водорода, размещенных так же, как и в молекуле.

По оси абсцисс отложено расстояние в боровских радиусах a_0 от центра иона F^- , помещенного в начало координат; ион H^+ помещен на расстоянии $1.73 a_0$ от F^- , что соответствует расчетному расстоянию в молекуле HF. По оси ординат — распределение интенсивности изображения. Сплошной линией показано распределение интенсивности в изображении молекулы HF, штриховой линией — то же для двух нейтральных атомов фтора и водорода, расположенных на том же расстоянии, что и в молекуле HF. Начало отсчета выбрано на уровне фона.

Результаты расчетов распределения интенсивности приведены на рис. 1.

Интенсивность в изображении объекта увеличится в той области, где увеличился потенциал притяжения молекулы, действующий на налетающий электрон. А именно ионизация водорода привела к увеличению контраста примерно на 5% по сравнению со случаем нейтральных атомов. Напротив, уменьшение притяжения около иона F^- приводит к уменьшению интенсивности по сравнению со случаем нейтральных атомов. Как видно из графика на рис. 1 и как показывают расчеты, разница в изображении нейтральных атомов и образованной из них молекулы достигает 5% от фона для легких элементов и может быть, в принципе, обнаружена при наблюдении. Но уже для фтора эта разница значительно меньше (максимум 3%) и вряд ли может быть обнаружена в эксперименте. Аналогичный вывод можно сделать и для более тяжелых элементов. В реальном приборе в результате сглаживающего действия аппаратной функции эта разница разве что уменьшится.

§ 2. Влияние неупругих процессов на формирование изображения атомов

Для тех энергий, с которыми имеет дело электронная микроскопия, т. е. 10^3 — 10^5 эВ, неупругие столкновения для легких атомов играют преобладающую роль по сравнению с упругими [9]. Так, для $E=10^5$ эВ в случае столкновения с атомами водорода доля упругих столкновений составляет 5.1% от всех столкновений, для возбуждения дискретных уровней — 61.2%. Эти числа мало меняются с энергией в интервале 10^3 — 10^6 эВ.

Прибор снова предполагается идеальным, но для получения контраста в светополном изображении используем не технику фазового контраста, а энергетический фильтр, который удаляет из изображения все неупруго рассеянные электроны. При отфильтровании неупруго рассеянных электронов в идеальном приборе произойдет уменьшение плотности тока в тех точках изображения, которые соответствуют в объекте положению рассеивающих атомов.

Для описания рассеяния по-прежнему используем приближение эйконала. При этих предположениях волновая функция в изображении примет вид

$$\Psi = \exp(ikz) \exp[i(\varphi(\rho) + i\chi(\rho))], \quad (6)$$

где $\varphi(\rho)$ — вещественный сдвиг фазы, возникающий из-за упругого рассеяния; $i\chi(\rho)$ — мнимая добавка к фазе, описывающая некоторое эффективное поглощение в образце, связанное с переходом части электронов в неупругий канал и удалением их из изображения.

Интенсивность в таком изображении будет равна

$$I \sim |\Psi|^2 = \exp[-2\chi(\rho)], \quad (7)$$

где $\rho \equiv \{x, y\}$ — координата в плоскости, перпендикулярной направлению движения электрона.

Число неупруго рассеянных электронов, задержанных энергетическим фильтром, пропорционально величине $\{1 - \exp[-2\chi(\rho)]\}$.

При рассматриваемых энергиях электронов ($10^3 + 10^5$ эВ) для описания процесса неупругого рассеяния справедливо квазиклассическое приближение [10]. В этом приближении амплитуда вероятности перехода атомной системы из основного состояния с волновой функцией Ψ_0 в возбужденное состояние с волновой функцией Ψ_s равна

$$a_s(\rho) = \frac{i}{v} \int_{-\infty}^{\infty} V_{s0}(\rho, z) \exp\left(i \frac{(E_s - E_0)z}{v}\right) dz, \quad (8)$$

где E_0 и E_s — энергии начального и конечного состояния налетающего электрона, v — его скорость; $V_{s0}(\rho, z)$ — матричный элемент взаимодействия налетающего электрона с атомом, взятый между состояниями Ψ_s и Ψ_0 .

Полная плотность вероятности неупругого рассеяния налетающего электрона в любой из каналов s будет равна $\sum_s |a_s(\rho)|^2$.

Сравнивая эту величину с выражением, описывающим число электронов, поглощенных энергетическим фильтром: $\{1 - \exp[-2\chi(\rho)]\}$, которое при больших энергиях налетающих электронов переходит в $2\chi(\rho)$, заключаем, что в используемой нами эйкональной модели в выражении (6) следует положить мнимую часть показателя преломления

$$\chi(\rho) = \frac{1}{2} \sum_s |a_s(\rho)|^2. \quad (9)$$

Вычислим полную плотность вероятности неупругого рассеяния. Выражение для амплитуды вероятности (8), можно, изменив порядок интегрирования и используя дираковские обозначения, переписать в виде

$$a_s(\rho) = -\frac{i}{v} \sum_{\alpha} \langle 0 | \exp(iq_{\parallel s} z_{\alpha}) i 2K_0(q_{\parallel s} | \rho - r_{\alpha \perp} |) | s \rangle, \quad (10)$$

где $q_{\parallel s} \equiv (E_s - E_0)/v$ — уменьшение величины волнового вектора налетающего электрона в направлении его движения, происходящее при столкновении с атомными электронами; K_0 — функция Макдональда; $r_{\alpha \perp}$ — проекция радиуса вектора α -го атомного электрона на плоскость, перпендикулярную направлению движения падающего электрона. При рассматриваемых нами энергиях налетающего электрона величина $q_{\parallel s}$ настолько мала, что в пределах области пространства, ограниченной несколькими атомными расстояниями, можно функцию K_0 достаточно точно заменить двумя членами ряда

$$K_0(x) \approx -\ln(x/2) - \gamma,$$

где $\gamma = 0.577$ — постоянная Эйлера. Тогда амплитуда вероятности примет вид

$$a_s(\rho) = \frac{2i}{v} \sum_{\alpha} \langle 0 | \ln |\rho - \mathbf{r}_{\alpha\perp}| | s \rangle. \quad (11)$$

В этом выражении исчезла зависимость усредняемого оператора от переменной суммирования s , и для нахождения полной плотности вероятности неупругих процессов можно применить теорему суммирования матричных элементов.

Так как усредняемые в выражении (9) операторы являются одночастичными и двухчастичными, то усреднение по волновым функциям приведет к появлению одночастичных и двухчастичных матриц плотности, и выражение для вероятности примет вид

$$\sum_s |a_s(\rho)|^2 = \frac{4}{v^2} \left\{ \int \rho_1(\mathbf{r}) \ln^2 |\rho - \mathbf{r}_{\perp}| d\mathbf{r} + \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \ln |\rho - \mathbf{r}_{1\perp}| \ln |\rho - \mathbf{r}_{2\perp}| d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \left| \int \rho_1(\mathbf{r}) \ln |\rho - \mathbf{r}_{\perp}| d\mathbf{r} \right|^2 \right\}, \quad (12)$$

где $\rho_1(\mathbf{r})$ и $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — матрицы плотности первого и второго порядка [10].

Для того чтобы произвести численную оценку выражения (12), куда входят матрицы плотности второго порядка, воспользуемся широко распространенным приемом, который позволяет выразить их через матрицы плотности первого порядка и не приводит к значительной потере точности. Предположим, что вероятность нахождения двух электронов в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 равна произведению вероятностей нахождения одного электрона в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 .

Учитывая, что вероятность нахождения электрона в точке \mathbf{r}_1 при условии, что другой электрон находится в точке \mathbf{r}_2 , определяется выражением $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/Z$ ($Z - 1$), а вероятности нахождения электрона в точке \mathbf{r}_1 — выражением $\rho_1(\mathbf{r}_1)/Z$, в этом приближении получаем

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}_2) \left(1 - \frac{1}{Z}\right). \quad (13)$$

Следует отметить, что формула (13) тем не менее не означает полного отказа от учета обменного взаимодействия электронов в атоме, так как матрица плотности первого порядка может быть взята в приближении Хартри—Фока.

Выражение для интенсивности изображения атома примет вид

$$|\Psi(\rho)|^2 = \exp[-2\chi(\rho)] = \exp \left\{ -\frac{4}{v^2} \left[\int d\mathbf{r} \rho_1(\mathbf{r}) \ln^2 |\rho - \mathbf{r}_{\perp}| - \frac{1}{Z} \left(\int \rho_1(\mathbf{r}) \ln |\rho - \mathbf{r}_{\perp}| d\mathbf{r} \right)^2 \right] \right\}. \quad (14)$$

В работе [11] были найдены аппроксимации для одноэлектронных матриц плотности, вычисленных в приближении Хартри—Фока, для ряда элементов. Эти аппроксимации были использованы для численного интегрирования выражения (14).

Для проверки точности приближений, сделанных при выводе выражения (14) для интенсивности, с его помощью были найдены сечения неупругих столкновений электронов с атомами указанных элементов, согласно формуле [12]

$$\sigma_{in} = \iint d^2\rho [1 - |\Psi(\rho)|^2] = 2\pi \int \rho d\rho [1 - \exp(-2\chi(\rho))]. \quad (15)$$

Полученные сечения и известные из литературы данные приведены в табл. 1.

В литературе были найдены значения сечений неупругих столкновений для элементов кислорода, серы, сурьмы, близких к используемым в ра-

боте фтору, германию, ртути. Из табл. 1 видно, что известные сечения и полученные по формуле (15) находятся в разумном соответствии друг с другом.

Таблица 1

Значения сечений неупругого рассеяния для ряда элементов при энергиях 1.10 и 100 кэВ

Элемент	Порядковый номер элемента	Энергия, кэВ		
		1	10	100
O *	8	1.33	0.21	0.029
F	9	3.68	0.41	0.042
S *	16	3.76	0.59	0.081
Ge	32	8.92	1.47	0.16
Sb *	51	9.19	1.60	0.23
Hg	80	18.08	2.37	0.22

Примечание. Сечения в таблице приведены в единицах a_0^2 , где a_0 — борковский радиус. Значения сечений для элементов, отмеченных звездочками, посчитаны по формуле Мартона—Шиффа, указанной в [13]. Значения для фтора, германия и ртути вычислены по формуле (15).

Расчеты на ЭВМ позволили построить графики распределения интенсивности в изображении атомов фтора, германия ртути для энергии электронов в освещающем пучке в 1, 10, 100 кэВ.

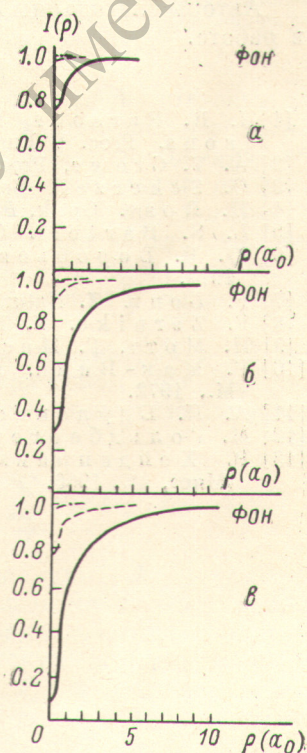
Графики приведены на рис. 2. Были также найдены значения контраста и полуширины распределения интенсивности в изображениях атомов. Эти данные сведены в табл. 2.

Из графиков и таблицы можно сделать следующие выводы:

1. При энергии налетающих электронов в 100 кэВ даже тяжелый атом ртути отображается в идеальном приборе с контрастом всего в 3%. Это говорит о том, что при таких энергиях в реальном приборе одиночные атомы не могут быть обнаружены с помощью механизма неупругого рассеяния. Однако при уменьшении энергии электронов в освещающем пучке до 1–10 кэВ контраст резко увеличивается и при энергии в 1 кэВ для легкого атома фтора контраст достигает уже 25%. Для тяжелых элементов контраст будет еще выше.

Рис. 2. Уменьшение интенсивности в изображении за счет отфильтровывания электронов, неупруго рассеянных на атомах.

a — интенсивность в изображении атома фтора F, b — то же для атома германия Ge, ϵ — то же для атома ртути. Сплошная кривая соответствует энергии налетающих электронов, $E_0=1$ кэВ, штриховая — 10 кэВ и штрих-пунктирная — 100 кэВ.



2. Для элементов от фтора до ртути полуширина в распределении интенсивности в изображении почти одинакова при данной энергии электронов. Большие различия в электронном строении атомов разных элементов не проявляются в изображении. Таким образом, данный способ наблюдения вряд ли поможет рассматривать электронную структуру атома.

3. Для полученных светопольных изображений характерно медленное уменьшение интенсивности. Вклад от атомных электронов существен даже

Таблица 2

Значения полуширины и контраста в распределении интенсивности в изображениях единичных атомов фтора, германия, ртути в идеальном приборе при энергиях 1, 10, 100 кэВ

Элемент	Полуширина			Контраст, %		
	энергия, кэВ					
	1	10	100	1	10	100
Hg	1 a_0	0.7 a_0	0.5 a_0	96	25	3
Ge	1 a_0	0.8 a_0	0.8 a_0	70	10	1
F	1 a_0	0.7 a_0	—	25	2	0.03

на расстояниях, больших характерных межатомных расстояний в молекулах. Поэтому сомнительно, чтобы химические связи, в образовании которых участвует немного электронов, могли бы проявиться при таком способе отображения молекул.

Следует отметить, что в работе [4], где изучается темнопольное изображение, сформированное одними лишь неупруго рассеянными электронами, при энергиях порядка 100 кэВ делается аналогичный вывод относительно невозможности наблюдения электронных оболочек атомов. Однако использованное в этой работе приближение оказывается неприменимым при меньших энергиях (10 ÷ 1 кэВ).

Авторы благодарны Ю. В. Воробьеву за полезные обсуждения и помощь в работе.

Литература

- [1] I. R. Parsons, H. M. Johnson, C. W. Hoelke, R. R. Hobsons. Proc. V European Congr. Electron Microscopy, Manchester, 1972.
- [2] A. V. Crewe, Proc. V European Congr. Electron Microscopy, Manchester, 1972.
- [3] O. Scherzer. Ber. Bunsen Ges. Physik. Chem., B74, 1154, 1970.
- [4] H. Rose. Optik, B45, 139, 1976; Optik, B45, 187, 1976.
- [5] L. S. Bartell. Optik, B43, 373, 1975.
- [6] Ю. В. Воробьев, В. А. Жуков. Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 1362, 1974.
- [7] F. Lenz. Z. Naturforsch., 9a, 185, 1954.
- [8] F. Zernike. Z. Techn. Physik, 16, 454, 1935.
- [9] Н. Мотт, Г. Месси. Теория атомных столкновений. «Мир», М., 1969.
- [10] Р. Мак-Вини, В. Сатклиф. Квантовая механика молекул. «Мир», М., 1972.
- [11] А. П. Бдуленко. Автореф. канд. дисс., Л., 1970.
- [12] М. Гольдбергер, К. Ватсон. Теория столкновений. «Мир», М., 1967.
- [13] Р. Хейденрайх. Основы просвечивающей электронной микроскопии. «Мир», М., 1966.

Поступило в Редакцию 7 декабря 1978 г.
В окончательной редакции 11 декабря 1979 г.