

В. В. ПОГОСОВ

**ВВЕДЕНИЕ
В ФИЗИКУ
ЗАРЯДОВЫХ
И РАЗМЕРНЫХ
ЭФФЕКТОВ**

ПРЕДИСЛОВИЕ

Последнее десятилетие отмечено бурным развитием исследований малых атомных систем — кластеров — свойства которых чрезвычайно важны как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Дело в том, что подобные объекты обладают особыми физическими свойствами, которые являются промежуточными между свойствами изолированных атомов и конденсированного состояния. Понимание и объяснение структурных характеристик кластеров, а также физики явлений, происходящих с подобными ограниченными системами, связано с важнейшими практическими приложениями во многих областях науки и техники, к примеру, таких как физическая электроника и микроэлектроника, оптика, магнетизм. Более того, именно подобные исследования должны приблизить нас к практической возможности создания материалов с заданными свойствами.

Теоретическое изучение проблем ультрадисперсного состояния вещества и процессов в ограниченных системах является непростой задачей. Обычные методы квантовой химии оказываются непригодными для описания кластеров, содержащих десятки, сотни, а иногда и тысячи атомов, если не прибегать к существенным приближениям и допущениям. С другой стороны к очень малым кластерам неприменима и макроскопическая термодинамика, в частности, из-за невозможности разделения объемных и поверхностных свойств и проявления квантовых свойств. Прогресс в этом направлении возможен при разработке теории, учитывающей эти факторы и обладающей хорошими экстраполяционными свойствами.

Исследование сред с дисперсной конденсированной фазой стало одним из актуальных направлений современной теплофизики. Среды с конденсированной дисперсной фазой это обычно газообразные среды, содержащие микрокапельки, или малые твердые частицы, или частицы еще меньшего размера — кластеры. Одним из интереснейших объектов такого рода является кластерная плазма. Сюда относятся такие разные объекты, как горячая плазма плотных паров металла и холодная пылевая плазма астрофизических объектов. Такие среды интересны тем, что в них тесно связаны теплофизические и электрофизические

свойства. Частицы могут приобретать большие заряды, что сильнее связывает обе фазы — газообразную и конденсированную — и изменяет ее энергетику. Возможно и применение заряженных кластеров на встречных пучках для термоядерного синтеза.

Мотивацией написания книги было желание авторов восполнить один из пробелов в современной физике, изучающей энергетику нейтральных и заряженных кластеров атомов, кластеров вакансий, а также низкоразмерных систем (квантовых точек, пленок и нитей). В книге рассмотрен ряд задач, при решении которых использованы, как хорошо известные подходы, так и новые методы теоретических вычислений.

Отметим, что этими методами в целом удается описать многие энергетические свойства заряженных и нейтральных, металлических и диэлектрических кластеров, а также их взаимодействия с электронами и позитронами. При изложении авторы не стремились приводить точные и трудоемкие расчеты характеристик спектра и поведения этих систем, а постарались применять теоретико-возмущенческий подход или свести их описание через параметры и характеристики, которые известны или могут быть получены для изолированных атомов или полубесконечных систем. Это позволяет часто получать аналитические выражения, достаточно удобные для проведения простых расчетов и оценок, и, что важно, для анализа и определения их физического содержания.

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

Изучение характеристик ультрадисперсных и мезоскопических систем представляет значительный интерес как с общенаучной точки зрения, так и в связи с техническими приложениями [1–21]. Примеры таких приложений весьма многочисленны.

Кластерное состояние материи [22] в последние годы открыло путь к получению принципиально новых материалов, например, сплавов металла и керамики, с совершенно необычными механическими свойствами и высокой коррозионной устойчивостью. Особенности металлических частиц проявляются через размерную и температурную зависимости поверхностного натяжения, и если большие кластеры не смачивают подложку, то микроскопические могут ее смачивать. Благодаря тому, что мелкие частицы могут иметь совершенно иную электронную структуру, чем массивные образцы того же вещества, получение катализаторов в высокодисперсном виде оказывается выгодным не только с точки зрения увеличения удельной поверхности, но и повышения, иногда до аномально высоких значений, каталитической активности самого материала.

Различные физические явления в системах конечных размеров с поверхностью значительной кривизны протекают иначе, чем в массивных образцах. Поверхностные свойства жидкометаллических или твердых кластеров в островковых пленках, плазме с конденсированной дисперсной фазой и других ультрадисперсных средах определяют важнейшие особенности физических процессов (испарения и конденсации, нуклеации, кристаллизации, термоавтоэлектронной эмиссии, взаимодействия со световыми и электронными пучками, термоядерного синтеза [23] и пр.).

Специфика ультрадисперсных сред особенно отражается в их кинетических характеристиках. В нанометровых структурах пример тому — туннельный ток либо между электродами, разделенными сверхтонкой диэлектрической или полупроводниковой пленкой, содержащей металлические кластеры, либо в системе

квантовых точек ($0D$), либо в $1D$ и $2D$ системах [11, 17–20] (см. также рис. 1.1). Создание одноэлектронных транзисторов на кластерных и молекулярных структурах открыло путь к раз-

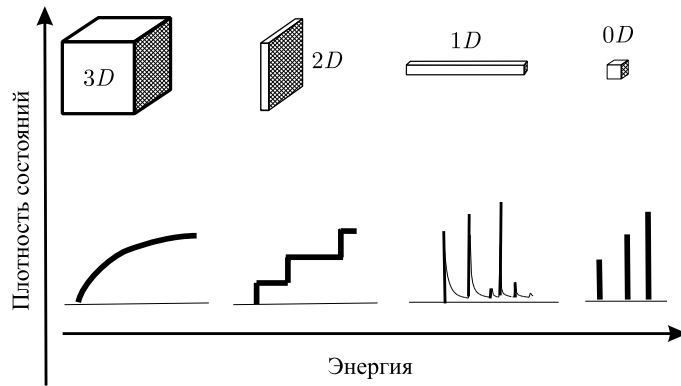


Рис. 1.1. Характерная схема, поясняющая отличие размерности систем

витию квантовой схемотехники и к созданию, в перспективе, квантовых вычислительных машин.

При низких температурах и разности потенциалов наличие малых частиц разных размеров в композите определяет детальный вид вольт-амперной характеристики и зависимость электропроводности от частоты внешнего поля.

В некоторых технологических процессах малые частицы играют роль электродов и плотность тока зависит от характерных размеров частиц. Температурная зависимость работы выхода может менять эмиссионные токи на порядки величин.

В настоящее время имеется ряд проблем, для решения которых существенно знание термодинамических и электрофизических свойств малых частиц, характера поглощения ими электромагнитного излучения: изучение образования, а также разрушения аэрозолей под действием мощного облучения; влияние примесных частиц на пороги пробоя в газах; роль кластеров вакансий в процессах нагрева электронов в твердых телах и их влияние на механизмы разрушения веществ.

В слабоионизованной плотной плазме концентрация электронов невелика и неидеальность обусловлена, в первую очередь, взаимодействием зарядов с нейтральными частицами и взаимодействиями между нейтралами. Благодаря этим взаимодействиям в плазме появляется конденсированная дисперсная фаза (КДФ) в виде жидких кластеров. Появление новой фазы может

в значительной степени изменить свойства плазмы [21]. Так экспериментально обнаружена аномально высокая электропроводность плотных паров цезиевой плазмы, превышающая проводимость идеальной плазмы. Объясняется это наличием КДФ в плазме. Существенная разница в потенциалах ионизации атома и кластеров приводит к сдвигу химического равновесия в плазме в сторону больших значений плотностей электронов, чем и обусловлена столь высокая проводимость плазмы. Характерный для неидеальной плазмы высокий уровень электропроводности делает ее перспективным рабочим телом МГД-генераторов.

В последние годы широкое распространение получили исследования свойств как плотных газов так и конденсированных веществ методами позитронной диагностики. Анализ временных спектров аннигиляции позитрона дает информацию о свойствах вещества и характере взаимодействия с позитроном. В разреженных газах и жидкостях это позволяет более детально судить о процессах рассеяния медленного позитрона на атомах данного вещества, исследовать структуру жидкого состояния. Время жизни позитрона зависит от концентрации электронов окружения, поэтому скорости его аннигиляции, например, в матрице неискаженного кристалла, в уединенной вакансии или кластерах вакансий, в поверхностных состояниях заметно отличаются друг от друга. Это позволяет с высокой точностью различать дефекты, определять их концентрацию и энергию образования.

В книге излагаются результаты модельных исследований термодинамических и электрофизических характеристик металлических, диэлектрических кластеров атомов и кластеров вакансий в металлах; кинетических и равновесных свойств низкоразмерных систем и кластерной плазмы паров металлов; процессов рассеяния и локализации позитронов в металлах, жидкостях и кластерах. Теория многоатомных комплексов развивает существующие представления о свойствах металлических и диэлектрических частиц, находящихся в твердом и жидком состоянии, а также их «противоположностей» — кластеров вакансий в плотных средах. Полученные правила сумм являются внутренними критериями степени самосогласования вычислений характеристик поверхности различной кривизны и могут быть также использованы для прямых вычислений размерных поправок в асимптотическом приближении. Теория основного состояния электронов и позитронов в жидкостях благородных газов и их кластерах дает ключ к пониманию процессов рассеяния легких заряженных частиц в среде.

Деформационная зависимость работы выхода в металлах и металлических кластерах, размерный эффект потенциала ионизации и энергии прилипания, поверхностного натяжения, температурные зависимости работы выхода электронов могут быть использованы при изучении процессов конденсации, испарения, а также эмиссионных свойств металлов. Тензоэмиссионный эффект уже зарекомендовал себя как метод контроля механических напряжений. Информация о свойствах локализованных состояний необходима при использовании методов позитронной диагностики для исследования радиационных или равновесных дефектов различных сред.

Для расчета электронных свойств агрегатов с числом атомов $N < 10^3$ с успехом используются различные упрощенные варианты метода Хартри–Фока [9, 24]. Фактически рассматривается кластер, как сложный многоатомный ион. Очевидно, что для больших кластеров такой подход становится чрезвычайно громоздким, а получаемые результаты зачастую мало пригодны для анализа и последующего использования. Однако, малые металлические частицы уже можно рассматривать как капельку ферми-жидкости во внешнем электрическом поле неподвижных ионов. Приближение низких температур позволяет представить ионную подсистему металлического кластера ступенчатым распределением. В простейшем случае ионная подсистема модулируется положительным компенсирующим фоном (желе). В этом случае распределение ионов не зависит от пространственного распределения электронов и жестко задано. Приближение низких температур позволяет также рассматривать электронную подсистему частицы как неоднородную вырожденную электронную жидкость на фоне ступенчатого желе. Единственным параметром задачи оказывается среднее расстояние между электронами r_s .

Изучение свойств вырожденной электронной жидкости металлов представляет собой фундаментальную проблему, от корректного решения которой зависят фактически все вычисляемые свойства металлов в целом. Реальным плотностям электронов в металле соответствует параметр взаимодействия $r_s \approx 2-6 a_0$. Вследствие сильного взаимодействия в такой системе необходим учет обменно-корреляционных эффектов. Это позволил сделать метод функционала плотности (МФП) [25]. Для описания свойств металлических кластеров используются две его реализации: градиентное приближение плотности энергии неоднородного электронного газа и метод Кона–Шема. Вальтер Кон (Walter

Kohn) в 1998 г. удостоен Нобелевской премии за создание метода функционала плотности и вклад в развитие квантовой химии.

Книга построена следующим образом. Основы теории излагаются главным образом в главах 1–6, где исследуются энергетические характеристики твердого кластера и сферической полости в металлах. Вначале дается общее описание теоретического подхода — метода функционала плотности для рассмотрения неоднородной электронионной системы. Здесь мы ограничились рассмотрением нейтральных и заряженных кластеров в однокомпонентных моделях. Разработан метод, позволяющий определить поправки на кривизну к поверхностной энергии металла, химическому потенциалу электронов. Обращено внимание на вывод и использование в качестве дополнительного критерия правильности теории новых соотношений (правил сумм) между различными энергетическими характеристиками металла и их размерными поправками.

Обычно в физике кластеров отправными точками проверки правильности теоретических вычислений служат экспериментальные данные, с одной стороны для димеров, с другой — для массивных кластеров. Однако даже хорошее согласие теории с экспериментом в этих предельных случаях еще не означает справедливость первой в промежуточной области размеров кластеров. Полученные авторами правила сумм позволяют контролировать степень самосогласованности теории и являются внутренними критериями точности расчетов.

В гл. 7 приведены также результаты исследования интересных эффектов, возникающих в кластерах при механической деформации, в частности, тензоэмиссионный эффект в металлах. Также получено выражение для критического избыточного заряда частицы, определяющего стабильность атомной системы. При этом проведено сопоставление с экспериментами, в которых наблюдается, как «кулоновская блокада», так и «кулоновский» взрыв малых кластеров: их фрагментация, вызванная расталкиванием находящегося на частице заряда. Здесь же рассмотрена электрострикция кластеров и низкочастотное поглощение ими света.

В гл. 8 в простейших моделях исследуются энергетические и силовые характеристики металлических субатомных пластинок и нитей, как изолированных, так и находящихся в контакте с электродами. Получен принципиальный результат: работа выхода электронов для низкоразмерных систем всегда меньше, чем для полубесконечных. Дан краткий обзор одноэлектронных при-

боров, ключевыми компонентами которых являются кластеры, молекулы или квантовые точки.

В гл. 9 дан краткий обзор одноэлектронных приборов, ключевыми компонентами которых являются кластеры, молекулы или квантовые точки. Проанализированы экспериментальные ситуации одноэлектронных эффектов. Приведен расчет щели тока в одноэлектронном транзисторе на квантовой металлической точке.

В гл. 10 в рамках статической версии МФП определены энергии образования вакансии и работы выхода позитрона и атома позитрония. Показано, что следствием локализации позитрона на близлежащем к поверхности дефекте (вакансии) является изменение знака работы выхода. Такое утверждение качественно согласуется с экспериментом по исследованию обратной эмиссии позитронов из дефектных металлов.

Главы 11 и 12 посвящены изучению свойств микроскопических жидких капелек щелочных металлов. Для исследования поверхностных свойств использован подход, позволяющий рассматривать электроны и ионы равноправным образом, т. е. как двухкомпонентную плазменную систему. Этот подход основывается на последовательном получении функционала плотности путем обобщения функционального разложения для простой жидкости с короткодействующим потенциалом взаимодействия на электронионную плазму металла. Далее для этого функционала используется последовательное градиентное разложение, которое и применяется для расчетов свойств кластеров простых металлов. Метод определения поправок на кривизну поверхности, т. е. на сферичность, предложенный в главах 3–5 для однокомпонентных моделей, обобщен на случай двухкомпонентной электронионной системы. С его помощью получены соотношения между характеристиками однородного жидкого металла, поверхностным натяжением, работами выхода электронов и ионов и первыми поправками на кривизну поверхности. Приводятся результаты вычислений этих величин в широком интервале температур и сопоставление с имеющимися экспериментальными данными и расчетами других авторов. В гл. 12 рассмотрено влияние самосжатия кластеров на их энергетику. Вычислен вклад от самосжатия кластера в его потенциал ионизации. Этот эффект объясняет аномалии в измерении потенциалов ионизации металлических кластеров.

В гл. 13 рассмотрено ионизационное равновесие в плазме плотных паров щелочных металлов. Плазма представлена в виде полидисперсной смеси идеальных газов нейтральных и заряжен-

ных кластеров и электронов. Сформулированы уравнения ионизационного равновесия такой смеси. Для описания комплексов применялась капельная модель. Показано, что зависимость работы выхода электронов от температуры приобретает принципиальное значение. Так в рамках капельной модели только этот фактор позволяет объяснить достаточно высокую электропроводность плотных паров металлов.

В гл. 14 излагается псевдопотенциальная теория рассеяния медленных частиц в ячеечной среде. Теория применяется для описания энергетического спектра электронов и позитронов в жидких неоне, аргоне и ксеноне. В качестве внешних параметров теории используются длина рассеяния на изолированном атоме, поляризуемость атома и парная корреляционная функция жидкости. Получены зависимости фаз рассеяния s - и p -волн и, соответственно, сечения рассеяния от волнового числа частиц и плотности среды. Это позволило получить интересный результат в зависимости транспортного сечения рассеяния электрона в аргоне при уменьшении плотности среды, связанный с появлением минимума Рамзауэра. Фазы рассеяния необходимы и для расчета энергетического спектра инжектированных частиц. Найдено приближенное решение задачи о состоянии частицы в ячейке в условиях, когда притяжение преобладает над отталкиванием, т. е. для режима отрицательной длины рассеяния. Это позволило с единых позиций провести количественные вычисления энергии основного состояния электронов и позитронов в широком диапазоне плотностей среды. Отмечены также особенности в эффективной массе. В тройной точке приведенная масса электрона меньше единицы, с уменьшением плотности она растет и превышает единицу, имея максимум в разреженном газе, а затем стремится к единице в пределе сильно разреженного газа. Для позитронов, независимо от плотности среды, эффективная масса всегда больше единицы.

В гл. 15, в частности, разработана теория возмущений для определения энергии прилипания электронов и позитронов к кластерам атомов благородных газов. Изолированные атомы благородных газов не способны захватывать электроны, так как из-за заполненных оболочек этих атомов поляризационный потенциал недостаточно велик, чтобы организовать связанные состояния отрицательных ионов. Однако поляризационное взаимодействие значительно возрастает при переходе от атомов к димерам и массивным кластерам, что и обеспечивает прилипание электронов и позитронов, начиная с некоторого критического размера кластера. Описание строится на том, что квазисвободная частица

движется в резко меняющемся потенциальном рельефе, масштаб изменения которого — межатомное расстояние. При этом учитывается размерное квантование уровней энергии частицы. Предполагалась малость теплового возбуждения, так что частица находится в основном состоянии, при описании которого используются представления о ее рассеянии в среде. Для энергии связи построена теория возмущений по малым параметрам отношений радиуса ячейки Вигнера–Зейтца к радиусу кластера и длины рассеяния к радиусу ячейки. Рассчитана зависимость энергии связи частиц от размера кластера и показано, что первая квантовая поправка к энергии связи велика и для электрона в кластере ксенона составляет 40% от его кинетической энергии. В еще меньших кластерах, благодаря поляризации, электрон или позитрон могут удерживаться в поверхностных состояниях. Последний параграф главы посвящен актуальному вопросу кинетики локализации легких заряженных частиц на флуктуациях плотности среды.

Для читателей, желающих ознакомиться с современным состоянием проблемы, а также для исследователей, которые хотели бы применить теорию к многоатомным кластерам и низкоразмерным системам, в том числе и для изучения поверхности, в книге приведено большое количество ссылок. Для успешного освоения материала книги необходимо знание элементарных курсов квантовой и статистической механики и знакомство с основами теории твердого тела и теории жидкостей.

В заключение авторы считают своим приятным долгом сердечно поблагодарить И. Т. Якубова, J. P. Perdew, P. Ziesche, W. F. Schmidt, Y. K. Sakai, F. Wojciechowski и A. Kiejna за плодотворное обсуждение затронутых здесь вопросов. Много ценного дали нам дискуссии и творческое общение в свое время с Л. М. Биберманом и Э. Л. Нагаевым. Материал, включенный в книгу, подробно обсуждался на семинарах в Теоретическом отделе Объединенного института высоких температур РАН и в основном отражает взгляды его сотрудников по затронутым в ней вопросам. Один из авторов (В. В. П.) благодарит Вальтера Погосова и И. С. Царькова за постоянную поддержку и помощь в написании книги, а также Е. В. Васютина и Е. В. Пугину за оформление рисунков.

Глава 2

КРАТКИЙ ОЧЕРК МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Однородный твердый металл является сложной физической системой коррелированных сильно взаимодействующих электронов и ионов. Еще большие проблемы возникают при описании поверхности металла и свойств металлических кластеров, так как в этих случаях необходимо рассматривать сильно неоднородные системы.

Успешное развитие теории поверхностных свойств металлов определяет самосогласованная теория равновесного состояния сильно неоднородного электронного газа — метод функционала плотности (МФП) [25, 28]. Теория металлической поверхности не могла быть построена, пока не существовало удовлетворительного описания однородной системы. В настоящее время, по крайней мере, для простых металлов такая теория уже существует [29–31]. Развита теория, позволяющая успешно рассчитать свойства как однородной электронной жидкости, так и однородной электронионной плазмы металлов [32, 33]. Тем не менее существующим теориям металлической поверхности, как и вообще теориям поверхности реальных жидкостей, присуща определенная модельность. Она обусловлена тем, что характерный размер неоднородности металла вблизи поверхности близок по порядку величины к среднему расстоянию между атомами и в системе отсутствует безразмерный малый параметр. Особенности неоднородного электронного газа состоят в следующем.

1. В объеме металла дискретность решетки приводит к довольно плавной модуляции плотности электронов проводимости, а вблизи поверхности металла, концентрация электронов спадает от своего объемного значения практически до нуля на расстояниях порядка нескольких постоянных решетки, что и приводит к сильной неоднородности переходного слоя.

2. В расчетах характеристик металлической поверхности первостепенную роль играет самосогласованное определение профилей электронной концентрации и электростатического потенциала.

§ 1. Концепция Хоэнберга–Кона–Мермина

В своей пионерской работе [34] Хоэнберг и Кон показали, что энергия основного состояния системы, состоящей из N_e электронов, находящихся во внешнем поле с потенциалом $v(\mathbf{r})$, является функционалом неоднородной концентрации электронов $n_e(\mathbf{r})$ (см. также [35]). Этот функционал может быть представлен в виде

$$E_v[n_e] = - \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n_e(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n_e], \quad (2.1)$$

где $G[n_e]$ является универсальным функционалом от $n_e(\mathbf{r})$, e — элементарный положительный заряд. Универсальность функционала $G[n_e]$ означает отсутствие в нем явной зависимости от внешнего поля $v(\mathbf{r})$. Условие минимума функционала (2.1) при фиксированном числе электронов,

$$\int d\mathbf{r} n_e(\mathbf{r}) = N_e, \quad (2.2)$$

представляет собой уравнение Эйлера–Лагранжа:

$$\mu_e = \frac{\delta E_v[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})}, \quad (2.3)$$

которое определяет истинную концентрацию $n_e(\mathbf{r})$ в системе. Здесь μ_e — множитель Лагранжа, совпадающий с химическим потенциалом электронов при $N_e \gg 1$. Электростатический потенциал $\phi(\mathbf{r})$ системы определяется уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = - \frac{4\pi e}{\varepsilon} [n_e(\mathbf{r}) - Z n_i(\mathbf{r})], \quad (2.4)$$

где $n_i(\mathbf{r})$ — концентрация ионов (концентрация положительно заряда равна концентрации ионов умноженной на валентность Z), создающих потенциал $v(\mathbf{r})$. В общем случае величина ε внутри металла равна его диэлектрической проницаемости, а снаружи — окружающей среды. Тогда (2.3) можно представить в виде

$$\mu_e = e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta G[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})}. \quad (2.5)$$

Уравнения (2.4) и (2.5) позволяют определить равновесное распределение плотности $n_e(\mathbf{r})$ и обеспечивают самосогласование для кулоновского потенциала $\phi(\mathbf{r})$.

Обобщение теоремы Хоэнберга–Кона для ненулевых температур проведено Мерминым [36]. Он показал, что в большом ка-

ноническом ансамбле при данной температуре T распределение плотности $n_e(\mathbf{r})$ при заданных $v(\mathbf{r})$ и μ_e определяется минимумом термодинамического функционала:

$$\Omega_{v-\mu_e}[n_e] = - \int d\mathbf{r} (v(\mathbf{r}) - \mu_e) n_e(\mathbf{r}) + F[n_e], \quad (2.6)$$

где функционал свободной энергии неоднородного электронного газа системы $F[n_e] = E[n_e] - TS[n_e]$ не зависит от $\phi(\mathbf{r})$ явно, $S[n_e]$ — функционал энтропии электронной подсистемы. Дальнейшая процедура нахождения $n_e(\mathbf{r})$ из условия минимума $\Omega[n_e]$ сохраняется такой же, как и для нулевой температуры.

Описание системы, состоящей из N_e электронов в во внешнем поле $v(\mathbf{r})$ обычно осуществляется либо с помощью волновой функции Ψ , либо концентрации частиц. В первом случае приходится оперировать с $3N_e$ переменными, а во втором — с $n_e(\mathbf{r})$, которая зависит только от трех координат. Поэтому с помощью стационарного функционала энергии значительно проще определять энергию основного состояния и профиль концентрации, чем с помощью общепринятого принципа Рэля–Ритца для энергии $E[\Psi]$, так как минимизацию проводят по отношению к $n_e(\mathbf{r})$, а не к $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$.

Эффективность МФП связана с наличием целого ряда удачных приближений для $G[n_e]$, которые обладают достаточной простотой и обеспечивают тем не менее требуемую точность вычислений. В работе [34] рассмотрены следующие две аппроксимации.

Электронный газ почти постоянной плотности. Для такой квазиоднородной системы электронную плотность можно представить в виде

$$n_e(\mathbf{r}) = \bar{n}_e + \tilde{n}_e(\mathbf{r}), \quad \tilde{n}_e(\mathbf{r}) \ll |n_e(\mathbf{r}) - \bar{n}_e|, \quad (2.7)$$

где \bar{n}_e — концентрация однородного электронного газа, а

$$\int d\mathbf{r} \tilde{n}_e(\mathbf{r}) = 0.$$

Тогда G можно разложить по малому параметру $\tilde{n}_e(\mathbf{r})/\bar{n}_e$:

$$G[n_e(\mathbf{r})] = G[\bar{n}_e] + \int d\mathbf{r}' K_0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \tilde{n}_e(\mathbf{r}) \tilde{n}_e(\mathbf{r}') + O[\tilde{n}_e^4]. \quad (2.8)$$

Первое слагаемое в (2.8) соответствует однородному электронному газу. Разложение G не может содержать нечетных степеней $\tilde{n}_e(\mathbf{r})$ благодаря нормировке и инвариантности невозмущенной

системы по отношению к переносу и вращению. В [34] показано, что фурье-образ от K_0 может быть точно выражен через диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(k)$ однородного электронного газа

$$K_0(k) = \frac{2\pi e^2}{k^2} \frac{1}{\varepsilon(k) - 1}.$$

В выражении (2.1) G представляет собой сумму кинетической и обменно-корреляционной энергий квазиоднородного электронного газа с концентрацией n_e , которая в приближении локальной плотности имеет вид

$$G[\bar{n}_e] = g(\bar{n}_e) \int d\mathbf{r}, \quad (2.9)$$

где $g(\bar{n}_e) = \bar{n}_e \mathcal{E}_J(\bar{n}_e)$; $g(\bar{n}_e)$ и $\mathcal{E}_J(\bar{n}_e)$ — объемная плотность энергии и энергия на один электрон:

$$\mathcal{E}_J = \mathcal{E}_t + \mathcal{E}_{\text{ex}} + \mathcal{E}_{\text{cor}}. \quad (2.10)$$

Вклад от кинетической и обменной энергии [26] вырожденного электронного газа запишем как

$$\mathcal{E}_t = \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{10} k_F^2, \quad \mathcal{E}_{\text{ex}} = -\frac{3e^2}{4\pi} k_F, \quad (2.11)$$

где k_F — фермиевское волновое число.

Приводим вывод выражений (2.11). С учетом двукратного спинового вырождения число состояний свободных электронов в объеме V и интервале импульсов $(p, p + dp)$ равно

$$dZ = 2V \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3},$$

где $(2\pi\hbar)^3$ — объем элементарной ячейки в фазовом пространстве. Электроны при $T = 0$ заполняют все состояния с импульсами от 0 до p_F в соответствии с принципом Паули:

$$N_e = \int_0^{p_F} dZ.$$

В результате получаем

$$p_F \equiv \hbar k_F = \hbar(3\pi^2 n_e)^{1/3}, \quad (2.12)$$

где $n_e = N_e/V$. Кинетическая энергия электронной жидкости на один электрон равна

$$\mathcal{E}_t = \frac{1}{N_e} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} dZ.$$

Используя (2.12), получаем первое из выражений (2.11).

При вычислении обменной энергии следует помнить, что для однородного электронного газа классическая суммарная кулоновская энергия равна нулю из-за наличия в металле компенсирующего положительно заряженного фона. Вследствие принципа Паули существует корреляция между электронами с параллельными и антипараллельными спинами. Поэтому вблизи каждого электрона концентрация соседей понижена, т.е. возникает обменная (или обменно-корреляционная) дырка. Потенциальную энергию в приближении ферми-дырки можно рассматривать как электростатическое взаимодействие между электроном в начале координат и создаваемой им вокруг себя дыркой с зарядовой концентрацией $en[g(r) - 1]$, где $g(r)$ — парная корреляционная функция электронов [27]:

$$g(r) = 1 - \frac{9}{2} \left[\frac{j_1(k_F r)}{k_F r} \right]^2, \quad j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2}.$$

Тогда

$$\mathcal{E}_{\text{ex}} = \frac{1}{N_e} \frac{e^2}{2} \int_0^\infty \frac{n[g(r) - 1]}{r} dr.$$

В результате интегрирования получаем второе из выражений (2.11).

Корреляционный вклад вычислялся многими авторами [25]. В однородном случае для металлических плотностей значения \mathcal{E}_{cor} в различных аппроксимациях совпадают с точностью не хуже 1–2% [37]. Конкретные выражения будут выписаны в дальнейшем по мере их необходимости.

Электронный газ с медленно меняющейся плотностью.

Хоэнберг и Кон рассмотрели также систему, плотность которой мало меняется на расстояниях порядка k_F^{-1} , где $k_F(n_e(\mathbf{r}))$ — зависящее от координаты волновое число фермиевского электрона в приближении локальной плотности. Квазиоднородное приближение справедливо, если соблюдаются неравенства

$$\left| \frac{\nabla n_e(\mathbf{r})}{n_e(\mathbf{r})} \right|, \quad \left| \frac{\nabla^2 n_e(\mathbf{r})}{\nabla n_e(\mathbf{r})} \right| \ll k_F(n_e(\mathbf{r})). \quad (2.13)$$

В этом случае функционал G можно разложить в так называемый градиентный ряд:

$$G[n_e] = \int d\mathbf{r} [g + g_2^{(2)} |\nabla n_e|^2 + g_4^{(2)} (\nabla^2 n_e)^2 + g_4^{(3)} \nabla^2 n_e |\nabla n_e|^2 + g_4^{(4)} |\nabla n_e|^4 + \dots], \quad (2.14)$$

в котором все коэффициенты g_m являются функциями $n_e(\mathbf{r})$. Их можно найти из условия одновременного выполнения плавности и малости вариаций плотности $n_e(\mathbf{r})$. В [34] установлена также их связь с коэффициентами разложения обратной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(k)^{-1}$ по малым k . В приближении хаотических фаз g_2 определяет собой поправку Вайцзеккера–Киржница [28, 38, 39]

$$g_2 = \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{72n_e(r)}. \quad (2.15)$$

Все остальные выписанные градиентные слагаемые в (2.14) окончательно определены Ходжем [40]:

$$\frac{\hbar^2}{m} \frac{n_e^{1/3}}{540(3\pi^2)^{2/3}} \left[\left(\frac{\nabla^2 n_e}{n_e} \right)^2 - \frac{9}{8} \left(\frac{\nabla^2 n_e}{n_e} \right) \left| \frac{\nabla n_e}{n_e} \right|^2 + \frac{1}{3} \left| \frac{\nabla n_e}{n_e} \right|^4 \right]. \quad (2.16)$$

Для конечных температур вид градиентного ряда достаточно сложный [41–44].

При проведении качественных оценок поведения характеристик поверхности, в принципе, можно ограничиться первой градиентной поправкой¹⁾.

§ 2. Квантостатистический и квантовомеханический подходы

В практических приложениях МФП реализуется в виде методов Томаса–Ферми–Дирака–Гомбаша–Вайцзеккера–Киржница–Ходжа и Хартри–Фока–Кона–Шема при описании многочастичных систем. Первый из них состоит в решении уравнений Эйлера–Лагранжа.

В этой схеме вначале следует выписать действие системы, которое совпадает с функционалом $\Omega_{v-\mu_e}[n_e, n_i]$, а лагранжиан L электроннонной системы, например, в приближении ионного же-

¹⁾ Подробное обсуждение возможности и целесообразности использования поправок более высокого порядка, в том числе и при конечных температурах можно найти в работах [45–47].

ле (jellium model) с учетом первой градиентной поправки, при $T=0$ имеет вид

$$L = \frac{e}{2} \phi(\mathbf{r}) [n_e - Zn_i] + g(n_e) + g_2 |\nabla n_e|^2 - \mu_e n_e - \mu_i n_i, \quad (2.17)$$

где $n_e(\mathbf{r})$, $n_i(\mathbf{r})$ и $\nabla n_e(\mathbf{r})$ имеют смысл *обобщенных координат и скоростей*. Тогда из уравнений

$$\frac{\partial L}{\partial n_e} - \nabla \frac{\partial L}{\partial \nabla n_e} = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial n_i} = 0$$

следуют искомые уравнения:

$$\mu_e = +e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\partial g}{\partial n_e} + \frac{\partial g_2}{\partial n_e} (\nabla n_e)^2 - 2g_2 \left(\nabla^2 n_e + \frac{2}{r} \nabla n_e \right), \quad (2.18)$$

$$\mu_i = -eZ\phi(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Другой путь решения задачи сводится к минимизации хартри-фоковской энергии. Из условия минимума энергии по аналогии с (2.5) получаем уравнение

$$\mu_e = e\phi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})}, \quad (2.20)$$

где

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \quad (2.21)$$

— обменно-корреляционный потенциал (энергия), $E_{xc} = E_{ex} + E_{cor}$, а T_s — кинетическая энергия невзаимодействующего электронного газа. Уравнения (2.18) и (2.20) следует решать совместно с уравнением Пуассона (2.4). В квантовомеханической версии это аналогично самосогласованному решению системы одночастичных уравнений:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

где

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = +e\phi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad n_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Эти уравнения совместно с (2.4) образуют систему так называемых уравнений Кона–Шема [48]. Их решение дает гораздо более детальную и истинную информацию [49], нежели (2.20), однако является трудоемким, поэтому при исследовании поверхностных свойств жидких металлов используются приближения, основанные на модернизированном методе Томаса–Ферми. Точное решение (2.18) невозможно, так как невозможно установить весь градиентный ряд и поэтому обычно ограничиваются либо

вторым, либо четвертым порядком разложения. В [50] использовался ряд, включая шестой порядок разложения при расчете энергии образования вакансии. В случае решения (2.22) кинетическая энергия электронов всегда учитывается точно.

Основные трудности рассмотренных подходов связаны с выбором $G[n_e]$. В большинстве работ используется приближение локальной плотности (2.9). Оно приводит к точным результатам в двух предельных случаях: когда плотность меняется очень медленно, или когда плотность очень велика (в последнем случае обменная и корреляционная энергия значительно меньше кинетической и неточность обменно-корреляционных эффектов вносит лишь малые погрешности). В монографии [25] излагаются попытки выхода за рамки этого приближения. Информацию об исследовании нелокальных эффектов можно найти в работах Педью с соав. [46, 47].

§ 3. Модели металла

Функционал плотности. Энергия основного состояния E и электронная концентрация $n_e(\mathbf{r})$ системы электронов и ядер может быть найдена самосогласованным решением уравнений Кона–Шема [52]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + u([n_e]; \mathbf{r}) + v_{xc}([n_e]; \mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

$$n_e(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \theta(\mu - \mathcal{E}_i), \quad (2.24)$$

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \theta(\mu - \mathcal{E}_i) + \int d\mathbf{r} n_e(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n_e(\mathbf{r}) u([n_e]; \mathbf{r}) + E_{xc}[n_e] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha \neq \beta} \frac{\tilde{Z}_\alpha \tilde{Z}_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (2.25)$$

где \tilde{Z}_α — заряд ядра и

$$v(\mathbf{r}) = -\sum_\alpha \frac{e\tilde{Z}_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|}, \quad (2.26)$$

$$u([n_e]; \mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (2.27)$$

Конфигурация ядер \mathbf{R}_α должна соответствовать минимуму E .

Псевдопотенциал. Благодаря переходу к функционалу плотности, многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной. Дальнейшее упрощение достигается введением псевдопотенциала. Валентные кон-шемовские орбитали, которые имеют узлы, обусловленные ортогональностью к сильно локализованным волновым функциям внутренних состояний, заменяются валентными псевдоорбиталями, идентичными истинным орбиталям снаружи остова и быстро затухающими внутри его. Тогда потенциал внешнего поля $v(\mathbf{r})$ в (2.26) можно заменить электронным псевдопотенциалом¹⁾:

$$\sum_\alpha \left[\frac{-e^2 Z_\alpha}{r} + p_\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) \right], \quad (2.28)$$

где $p_\alpha(r)$ — его короткодействующая отталкивательная компонента. Теперь валентность Z_α заменяет заряд ядра \tilde{Z}_α в (2.25) и роль остова в (2.23)–(2.25) значительно понижается²⁾.

В простейшем случае, в версии Ашкрофта

$$p(r) = \begin{cases} +e^2 Z/r & (r < r_c), \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (2.29)$$

и в теорию вводится единственный параметр для каждого металла — радиус остова r_c псевдопотенциала.

Модель желе. Псевдопотенциальная теория заменяет реальные ионы на псевдоионы. В свою очередь, модель желе заменяет псевдоионы однородным положительно заряженным фоном с концентрацией

$$n_+(r) = \bar{n}_e \theta(r), \quad (2.30)$$

где функция $\theta(r)$ равна 1 внутри и 0 вне поверхности, заключенной объемом Ω :

$$\bar{n}_e \Omega = N_e, \quad (2.31)$$

N_e — число валентных электронов в нейтральной системе. Потенциал (2.26) или (2.28) следует заменить на

$$-\int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (2.32)$$

¹⁾ Для удобства записываем в виде потенциальной энергии

²⁾ Строго говоря, псевдопотенциал является нелокальным, энергетически зависящим оператором. На практике эти детали опускаются, например, как это и записано в (2.28).

а последнее слагаемое в (2.25) — на

$$\frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n_+(\mathbf{r})n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (2.33)$$

В такой формулировке — это простейшая самосогласованная модель, которая вообще имеет смысл: она пренебрегает ионной структурой, за исключением дальнедействующего притяжения. Лэнг и Кон использовали модель желе в качестве первого шага на пути создания теории металлической поверхности [48].

Хотя в модели желе объясняется много качественных особенностей реальных металлов, ее успехи количественного описания ограничиваются одним металлом, Na. Это обусловлено тем, что объемная энергия (2.10)–(2.11) должна быть минимальна по отношению к r_s :

$$\left. \frac{d\mathcal{E}_J}{dr_s} \right|_{r_s^*} = 0. \quad (2.34)$$

Минимум достигается при значении $r_s^* = 4,1 a_0$, близком к Na ($r_s^* = 3,99 a_0$). Для иных концентраций модель желе приводит к таким патологиям, как отрицательная поверхностная энергия для Al ($r_s = 2,07 a_0$), так и к отрицательному модулю сжатия для Cs ($r_s = 5,63 a_0$). Даже для Na модель желе переоценивает объемный модуль сжатия примерно в 3 раза. Простая по структуре, но гораздо более реалистическая модель (стабильного желе) частично исправляет указанные артефакты [51, 52].

Модель стабильного желе. Беря за основу функционал модели желе,

$$E_J[n_e] = T_s[n_e] + E_{xc}[n_e] + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[n_e(\mathbf{r}) - n_+(\mathbf{r})][n_e(\mathbf{r}') - n_+(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (2.35)$$

введем два слагаемых (возмущения) с целью использования концепции псевдопотенциала. Первое из них — электростатическая энергия

$$\frac{e^2}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n_+(\mathbf{r})n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (2.36)$$

которая не влияет на концентрацию электронов. Второе —

$$\int d\mathbf{r} \delta v(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r}), \quad (2.37)$$

$$\delta v(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \left[\frac{-e^2 Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + p_{\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|) \right] + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (2.38)$$

Недостатки такой процедуры: 1) требование точной конфигурации ионов не выполняется; 2) пренебрегается влиянием $\delta v(\mathbf{r})$ на пространственное распределение $n_e(\mathbf{r})$, которое может быть существенным вблизи поверхности; 3) несколько теряется универсальность модели желе, которая нуждается только в единственном параметре r_s .

Частично недостатки устраняются в модели стабильного желе. В ней каждый ион в объеме центрируется в нейтральной сферической ячейке Вигнера–Зейтца радиусом r_0 . В ячейке фиктивное электростатическое самоотталкивание однородного положительного фона равно $3Z^2 e^2 / 5r_0$, а среднее для $\delta v(\mathbf{r})$ легко вычисляется:

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \frac{1}{Z} \int_0^{r_0} dr 4\pi r^2 \bar{n}_e \delta v(r) = -\frac{3}{10} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_s} + \langle p \rangle_{\text{WS}}, \quad (2.39)$$

$$\langle p \rangle_{\text{WS}} = \frac{a}{r_s^3}. \quad (2.40)$$

Таким образом энергетический функционал стабильного желе имеет вид

$$E_{\text{SJ}}[n_e] = E_J[n_e] - \frac{3}{5} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_s} \int d\mathbf{r} n_+(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}). \quad (2.41)$$

Объемная энергия на один электрон

$$\mathcal{E}_{\text{SJ}} = \mathcal{E}_J - \frac{9}{10} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_s} + \frac{a}{r_s^3}, \quad (2.42)$$

а параметр отталкивания a фиксируется условием стабильности:

$$\left. \frac{d\mathcal{E}_{\text{SJ}}}{dr_s} \right|_{r_s^*} = 0, \quad (2.43)$$

$$a = \left[\frac{1}{3} r_s^4 \frac{d\mathcal{E}_J}{dr_s} + \frac{3}{10} e^2 Z^{2/3} r_s^2 \right]_{r_s^*} \quad (2.44)$$

и поэтому является функцией Z и r_s^* .

Подставляя (2.44) в (2.39) и (2.40), получаем для потенциала

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \frac{r_s}{3} \left. \frac{d\mathcal{E}_J}{dr_s} \right|_{r_s^*}. \quad (2.45)$$

Он не зависит от Z и зануляется при $r_s^* = 4,1$. Электронная концентрация $n_e(\mathbf{r})$ предыдущей модели желе возмущается внешним

потенциалом $\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(\mathbf{r})$, который постоянен внутри фона и равен нулю снаружи. Его величина положительна при $r_s^* > 4,1$ и отрицательна при $r_s^* < 4,1$. Как следует из (2.41), поверхностные свойства стабильного желе зависят только от r_s^* , в то время как объемные зависят также и от Z .

§ 4. Характеристики поверхности

Если говорить о поверхности металла, то, в первую очередь, интерес представляют три ее важнейшие характеристики: работа выхода электронов W_e , удельная поверхностная энергия σ и поверхностный *стресс* (или поверхностное *натяжение*) τ . Их определение требует знания распределения электронной плотности и самосогласованного потенциала вблизи поверхности.

По определению, W_e есть минимальная работа, которую необходимо затратить для удаления электрона из металла. Ее можно представить в виде поверхностной и объемной составляющей для системы с непрерывным спектром, т.е. состоящей из большого числа частиц:

$$W_e \equiv -\mu_e = -e\bar{\phi} - \frac{\partial g(\bar{n}_e)}{\partial \bar{n}_e} \equiv -\bar{v}_{\text{eff}} - \mathcal{E}_F, \quad (2.46)$$

где \bar{n} , $\bar{\phi}$ и \bar{v}_{eff} — значения величин в глубине металла вдали от его поверхности (отсчет энергии выбирается от вакуумного уровня).

Удельная поверхностная энергия σ есть *необратимая* работа при $T = 0$ по разделению металла (например, на две части) вдоль некоторой плоскости, приходящаяся на единицу площади вновь образуемых поверхностей. Если оба фрагмента эквивалентны, то

$$\sigma = \frac{1}{2A} [2E' - E], \quad (2.47)$$

где A — площадь раздела, E' и E — энергии, соответственно, фрагментов и исходного образца.

Поверхностный стресс определяется как *обратимая* работа по изменению уже существующей поверхности на единицу [53, 54]

$$\tau = \sigma + A \frac{d\sigma}{dA}. \quad (2.48)$$

При ненулевых температурах в этих определениях следует заметить энергию на свободную энергию.

Большое число самосогласованных расчетов основываются на «желеобразных» моделях, хорошо описывающих простые металлы, зона проводимости которых формируется s - и p -состояниями. В этих моделях только электроны определяют свойства поверхности. Еще Смит в модели ступенчатого желе [55] использовал градиентное разложение, а электронную плотность задавал пробной функцией. Вычисленные им значения W_e , несмотря на простоту описания, для ряда металлов удовлетворительно согласуются с экспериментами [56], однако значения σ оказались заниженными примерно в два раза по сравнению с экспериментальными [57].

Более корректное, хотя и более технически сложное, описание электронного распределения в модели желе вблизи поверхности получается с использованием уравнение Кона–Шема. Лэнг и Кон [49] применили ступенчатое распределение для положительного фона и приближение локальной плотности, а затем профиль плотности находился самосогласованным решением системы волновых уравнений. Далее ими было учтено дискретное распределение ионов и энергия электронионного взаимодействия в первом порядке разложения по малому псевдопотенциалу. Распределение плотности электронов имеет осцилляции вблизи плоской поверхности и экспоненциально спадает ввне, что также характерно и для сферической поверхности. Данный подход позволил получить несколько лучшее совпадение значений W_e и σ с экспериментальными значениями, чем в [55]. Далее, Ален и Райс [58] указали на возможность осцилляций ионного профиля, моделируя ионное желе как упругую среду со сжимаемостью взятой из эксперимента. Поверхностная энергия находилась ими из минимума полной энергии по ионному профилю при фиксированном электронном профиле, заимствованном у Лэнга и Кона. Из этих вычислений следует, что осцилляции в распределении ионов значительны для больших r_s , но при малых r_s распределение становится более монотонным. Это по понятным причинам уменьшает хартриевский (электростатический) вклад в σ по сравнению со ступенчатым ионным профилем.

Результаты вычислений W_e и σ в [49], несмотря на локальную аппроксимацию $E[n_e]$, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Теория [55] не учитывает осцилляций плотности электронов на поверхности металлов и точность в описании $\bar{\phi}$ в (2.46) падает с ростом r_s . Тем не менее значения W_e в [49] и [55] неплохо согласуются друг с другом. Причина согласия заключается в том, что в диапазоне плотностей, где ос-

циляции распределения электронов велики, сам поверхностный вклад $\bar{\phi}$ в W_e мал по сравнению с объемным.

Напоминаем, что стандартная модель желе, предложенная еще Бардиным для однородной электронной жидкости, обладает существенными недостатками. Она в целом приводит к отрицательным значениям, как σ (для $r_s < 2 a_0$), так и модуля сжатия B (для $r_s > 6 a_0$). В этом смысле ее еще называют моделью неустойчивого желе (НСЖ). В работах Педью с соавторами [51, 52] предложена модель стабильного желе (СЖ), которая обладает почти такой же простотой как и предыдущая, но дополняет ее введением псевдопотенциальной поправки. На рис. 2.1 приведены результаты самосогласованных вычислений свойств поликри-

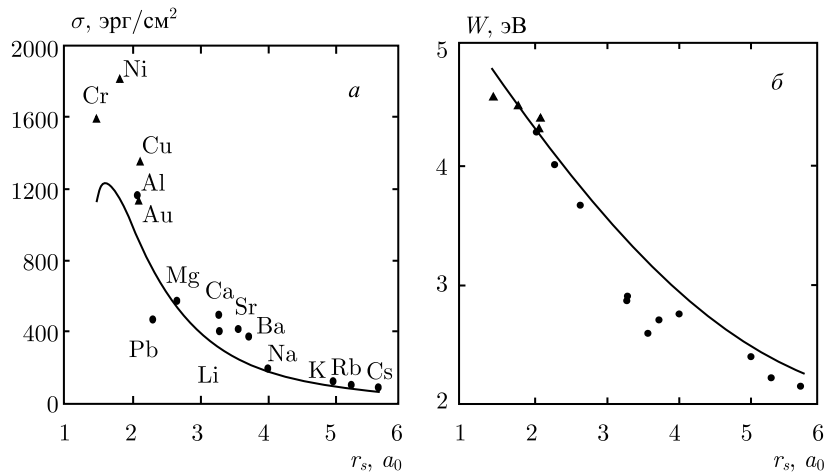


Рис. 2.1. Результаты кон-шемовских вычислений [59–61] удельной поверхностной энергии металлов (а) и работы выхода электронов (б) в модели стабильного желе (сплошные линии). Экспериментальные значения: \blacktriangle — переходные, \bullet — простые металлы (приведенные данные частично дублируют табл. 7.2)

сталлов в версии Кона–Шема этой модели [59–61]. В [51, 62] показано, что кон-шемовские расчеты и решение уравнения Эйлера–Лагранжа с учетом первых двух градиентных поправок к кинетической энергии дают очень близкие результаты.

Иной, значительно более трудоемкий, путь (*ab initio*) расчета поверхностных характеристик предложен в [63], где учитывалась дискретность решетки и энергетическая зависимость электронного псевдопотенциала.

В модели НСЖ (ей, в дальнейшем, соответствует индекс «J») Бадд и Веннименус [64] сформулировали две теоремы или пра-

вила сумм: «объем–поверхность» и «поверхность–поверхность». Первая из них связывает разность электростатического потенциала между плоской поверхностью и объемом металла с средней на электрон энергией однородного электронного газа,

$$\bar{n}_e \frac{d\bar{\mathcal{E}}_J}{d\bar{n}_e} = e\phi(0) - e\bar{\phi}; \quad (2.49)$$

Вторая устанавливает соотношение между электростатическим потенциальным профилем и скоростью изменения удельной поверхностной энергии плоской поверхности с ростом концентрации электронов металла,

$$\frac{d\sigma_{J0}}{d\bar{n}_{e0}} = -e \int_{-\infty}^0 dx [\phi_0(x) - \bar{\phi}_0]. \quad (2.50)$$

Дополнительные правила сумм были сформулированы и тестированы в [65–70] для сферических поверхностей в моделях НСЖ и СЖ. Все эти теоремы позволяют контролировать точность вычислений, основанных на тех или иных приближениях.

Размерные зависимости потенциала ионизации, энергии прилипания, поверхностной энергии, как правило, определяются численными методами. Однако, для больших металлических кластеров возможно аналитическое рассмотрение задачи. В следующей главе он применяется к определению первых размерных поправок к указанным величинам. Этот метод оказался плодотворным при формулировке правил сумм сферической поверхности, а использование градиентного разложения функционала, позволило получить детальные критерии внутреннего самосогласования расчетов характеристик поверхности [67–69].

Глава 3

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРНЫХ
ПОПРАВК

§ 1. Введение

С каждым годом возрастает интерес к изучению металлических кластеров [71–109]. В этой области, по-видимому, пионерской была работа Чини [71], в которой с учетом кривизны поверхности было проведено вычисление ионизационного потенциала IP и энергии прилипания электронов EA с помощью многопараметрической пробной функции. Результаты были сопоставлены с измерениями фотоионизационных порогов натриевых кластеров (см. [110]). В [73], как и у Чини, содержатся результаты только численных расчетов IP . В работе [72] основное внимание уделялось квантовым размерным эффектам, играющим важную роль в случае достаточно малых частиц, содержащих до 100 атомов. В этой работе путем численного решения самосогласованных уравнений Кона–Шема впервые получены магические числа атомов и довольно сильные осцилляционные зависимости $IP(N)$ и $EA(N)$, которые были восприняты авторами как нефизические из-за невозможности реального кластера в основном состоянии иметь орбитальное вырождение. Измеряемые осцилляции были гораздо слабее.

Одна из попыток самосогласованного рассмотрения системы состоящей из малого числа атомов металла, в которой объемные и поверхностные свойства играют одинаково важную роль была проведена в работе [24]. В таком малом кластере «оптимизированная» модель НСЖ привела к «расширению» частицы, т. е. размерному уменьшению ее плотности (модельный эффект).

Современные представления о равновесной форме металлических кластеров говорят о возможности ее аппроксимации сферой только при полном заполнении электронных оболочек (магические числа атомов [95]). При ее частичном заполнении должна происходить эллипсоидальная деформация частицы. Более того, с уменьшением размеров кластеры, по-видимому, теряют свои

металлические свойства [8, 107]. Но в целом же кластер сжат силами поверхностного натяжения.

В данной главе мы ограничимся изучением больших кластеров, доля объемных атомов которых много больше доли поверхностных. В этом случае размерный эффект потенциала ионизации является, главным образом, классическим. Что же касается размерного квантования уровней, которым определяется специфика электронных состояний в малых частицах, делается акцент на слабое квантование $\delta E \ll |\mu_e|$, где δE — среднее расстояние между уровнями вблизи фермиевского.

Варианты МФП при вычислении одной и той же наблюдаемой физической величины зачастую приводят к разным результатам, истинность которых устанавливается сравнением с экспериментом. «Модельность» металлической поверхности обусловлена тем, что ее теория не содержит малого параметра. Действительно, среднее расстояние между атомами r_0 , и толщина приповерхностного слоя примерно равна r_0 . В связи с этим дополнительными критериями точности расчетов распределения электронной плотности и электростатического потенциала являются правила сумм. В ряде случаев, например, когда речь идет о размерных поправках к поверхностной энергии или работе выхода электронов и когда отсутствуют надежные экспериментальные данные, правила сумм являются единственными критериями строгости расчетов.

В серии работ сформулированы правила сумм (теоремы) для металлической поверхности (см. предыдущую главу). Бад и Вэниминус эту задачу решали для пластины толщиной L ($L \rightarrow \infty$) в приближении линейного отклика неоднородного электронного газа на слабую деформацию ионного желе. Цише и Леман показали, что подобный результат может быть достигнут масштабным преобразованием и следует из вириальной теоремы для кулоновской системы.

Для сферических многоатомных кластеров или кластеров вакансий в [67–69] была выписана иерархия теорем, первые две из которых соответствуют (2.49) и (2.50), а последующие содержат размерные поправки, обусловленные кривизной поверхности.

§ 2. Общие соотношения

В общем случае полная энергия металла является функционалом неоднородных концентраций электронов и ионов $E[n_e(r), n_i(r)]$. Распределения $n_e(r)$ и $n_i(r)$ должны минимизи-

ровать E при фиксированном числе электронов N_e и ионов N_i . Соответствующие уравнения Эйлера–Лагранжа имеют вид

$$\mu_e = +e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta G}{\delta n_e(\mathbf{r})}, \quad (3.1)$$

$$\mu_i = -Ze\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta G}{\delta n_i(\mathbf{r})}, \quad (3.2)$$

где $G[n_e(r), n_i(r)]$ — функционал, не учитывающий электростатическое взаимодействие между частицами. Эти уравнения должны решаться совместно с уравнением Пуассона:

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = -4\pi e[n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})], \quad \phi(r/R \rightarrow \infty) \rightarrow 0. \quad (3.3)$$

В общем случае под радиусом R частицы следует понимать радиус «эквимолекулярной» разделяющей поверхности Гибса. Запишем условие электронейтральности $N_e = Zn_i$ в интегральном виде:

$$\int_0^\infty dr 4\pi r^2 [n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})] = 0. \quad (3.4)$$

Будем рассматривать кластеры, содержащие несколько атомных координационных сфер, т. е. кластеры, радиус которых много больше толщины поверхностного слоя. В этом случае правомерно провести разложение величин $Y \equiv n_{e,i}(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r}), \mu_{e,i}(r), \sigma$ по степеням обратного радиуса $1/R$:

$$Y = \sum_{k=0}^\infty \frac{Y_k}{R^k}. \quad (3.5)$$

Члены нулевого порядка разложения являются характеристиками плоской поверхности. Используя (3.5), формальное разложение

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{R} \sum_{k=0}^\infty (-1)^k \left(\frac{x-R}{R}\right)^k, \quad (3.6)$$

и

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

для изотропного случая, уравнение Пуассона можно представить в виде бесконечной серии уравнений. Переходя к переменной $x = r - R$ и пределу $R \rightarrow \infty$, получаем, что первые два уравнения этой серии имеют вид

$$\nabla^2\phi_0(x) = -4\pi e[n_{e0}(x) - Zn_{i0}(x)], \quad \nabla\phi_0(\pm\infty) = 0, \quad \phi_0(\infty) = 0, \quad (3.7)$$

$$\nabla^2\phi_1(x) + 2\nabla\phi_0(x) = -4\pi e[n_{e1}(x) - Zn_{i1}(x)], \quad (3.8)$$

$$\nabla\phi_1(\pm\infty) = 0, \quad \phi_1(\infty) = 0.$$

Для краткости записи в уравнениях (3.7), (3.8) и подобных им мы используем обозначения $\nabla \equiv d/dx$, $\nabla^2 \equiv d^2/dx^2$.

Интегрирование в (3.7) дает

$$\bar{\phi}_0 \equiv \phi_0(-\infty) = -4\pi e \int_{-\infty}^\infty dx x [n_{e0}(x) - Zn_{i0}(x)], \quad (3.9)$$

$$\phi_0(x) = \bar{\phi}_0 - 4\pi e \int_{-\infty}^x dx' (x-x') [n_{e0}(x') - Zn_{i0}(x')]. \quad (3.10)$$

Чтобы получить важную для дальнейшего величину — значение поправки $\bar{\phi}_1/R$ внутри кластера, а именно $\bar{\phi}_1 \equiv \phi_1(-\infty)$, обратимся к (3.7) и (3.8). Интегрирование в (3.8) от x до ∞ приводит к выражению

$$\phi_1(x) = 2 \int_x^\infty dx' \phi_0(x') - 4\pi e \int_x^\infty dx' \int_{x'}^\infty dx'' [n_{e1}(x'') - Zn_{i1}(x'')]. \quad (3.11)$$

Выполняя интегрирование по частям последнего слагаемого в (3.11), и полагая $x = 0$, получаем

$$\phi_1(0) = 2 \int_0^\infty dx \phi_0(x) - 4\pi e \int_0^\infty dx x [n_{e1}(x) - Zn_{i1}(x)]. \quad (3.12)$$

С другой стороны, в результате интегрирования (3.8) в пределах $-\infty$ и x , полагая затем $x = 0$, получаем

$$\bar{\phi}_1 - \phi_1(0) = 2 \int_{-\infty}^0 dx [\phi_0(x) - \bar{\phi}_0] - 4\pi e \int_{-\infty}^0 dx x [n_{e1}(x) - Zn_{i1}(x)]. \quad (3.13)$$

Комбинируя (3.12) и (3.13), получаем в самой общей записи выражение

$$\bar{\phi}_1 = 2 \int_{-\infty}^\infty dx [\phi_0(x) - \bar{\phi}_0\theta(-x)] - 4\pi e \int_{-\infty}^\infty dx x [n_{e1}(x) - Zn_{i1}(x)]. \quad (3.14)$$

Из (3.4) и интегрирования уравнения (3.7) следует тривиальное равенство,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx [n_{e0}(x) - Zn_{i0}(x)] = 0, \quad (3.15)$$

и уравнение связи:

$$e \int_{-\infty}^{\infty} dx [n_{e1}(x) - Zn_{i1}(x)] = -2e \int_{-\infty}^{\infty} dx x [n_{e0}(x) - Zn_{i0}(x)] = \frac{\bar{\phi}_0}{2\pi}. \quad (3.16)$$

Выражение (3.16) способно контролировать точность вычислений $n_1(x)$ в сферическом случае, если известно решение задачи для плоской поверхности. Оно также необходимо при определении поверхностной энергии и химического потенциала. Детализируя модель, удастся записать точные соотношения в духе работ [65, 66] для сферической поверхности со ступенчатым (изначально жестко заданным) ионным распределением.

§ 3. Линейный отклик. Правила сумм

Представим ионную подсистему металлического шарика в виде однородного положительно заряженного фона,

$$Zn_i(\mathbf{r}, R) = \bar{n}_e \theta(r - R), \quad (3.17)$$

который создает внешнее поле для электронного газа.

Обсудим вопрос о линейном отклике электронного газа на малую «деформацию» ионного распределения, связанную с увеличением радиуса на δR . В сферическом случае этому соответствует возмущение концентрации положительного заряда в виде

$$\delta n_+(r) = \begin{cases} -\delta \bar{n}_e, & 0 < r < R, \\ \bar{n}_e - \delta \bar{n}_e, & R < r < R + \delta R. \end{cases} \quad (3.18)$$

Тогда из условия сохранения полного положительного заряда при деформации следует, что

$$\delta R = \frac{R \delta \bar{n}_e}{3(\bar{n}_e - \delta \bar{n}_e)}. \quad (3.19)$$

В приближении линейного отклика изменение энергии электронной жидкости можно записать в виде

$$\delta E = -e \int_0^{R+\delta R} dr 4\pi r^2 [\phi(r) - \phi(0)] \delta n_+(r). \quad (3.20)$$

Энергию металлических частиц, в которых доля поверхностных атомов относительно невелика и справедливы разложения типа (3.5), можно представить в виде суммы

$$E = N_e \bar{\mathcal{E}}_J + 4\pi R^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\sigma_{Jk}}{R^k}. \quad (3.21)$$

Проварьируем выражение (3.21) и сравним результат с (3.20). После преобразований получим правила сумм в произвольном порядке разложения по степеням $1/R$:

$$\bar{n}_e \frac{d\bar{\mathcal{E}}_J}{d\bar{n}_e} = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{(2-k)\sigma_{Jk}}{\bar{n}_e} - 3 \frac{d\sigma_{Jk}}{d\bar{n}_e} + eR[\phi_k(0) - \bar{\phi}_k] - 3e \int_{-\infty}^0 dx \left(1 + \frac{x}{R}\right)^2 [\phi_k(x) - \bar{\phi}_k] \right\} \frac{1}{R^{k+1}}. \quad (3.22)$$

При выводе предполагалось, что $\phi_k(x)$ вблизи поверхности ведут себя быстрее, чем $1/x$, а $\phi_k(-R)$ стремятся к $\bar{\phi}_k$ быстрее, чем $1/R$. Первое правило в серии (3.22) совпадает с (2.49), а второе имеет вид

$$-2 \frac{\sigma_{J0}}{\bar{n}_e} + 3 \frac{d\sigma_{J0}}{d\bar{n}_e} = e\phi_1(0) - e\bar{\phi}_1 - 3e \int_{-\infty}^0 dx [\phi_0(x) - \bar{\phi}_0]. \quad (3.23)$$

Часть этой формулы можно исключить по теореме (2.50), а остаток выглядит как

$$2 \frac{\sigma_{J0}}{\bar{n}_{e0}} + e\phi_1(0) - e\bar{\phi}_1 = 0. \quad (3.24)$$

Аналогичные манипуляции несложно провести и для сферической полости, которой можно моделировать кластер вакансий. Различие здесь только в граничном условии уравнений (3.7) и (3.8): значения потенциалов в центре полости отлично от нуля. Но и в этом случае, для полости, теорема (3.24) справедлива по понятным причинам.

В таком виде «плоско-сферическое» правило сумм получено впервые в [67]. Впоследствии оно было сформулировано в [70] для «жесткой» вакансии с помощью масштабного преобразования.

В следующем параграфе, после еще большей детализации модели, получен ряд других полезных точных соотношений.

§ 4. Градиентное разложение в модели желе

Чтобы вычислить энергетические характеристики кривой металлической поверхности, необходимо установить вид функционала $G[n_a]$. Из соображения удобства выбирается одна из реализаций МФП — градиентное разложение энергии неоднородного электронного газа в виде

$$G[n_e(r)] = \int d\mathbf{r} [g + g_2(\nabla n_e)^2].$$

В рамках этой версии обобщается метод Фишера и Вортиса [76], предложенный для критических зародышей (капелек простых жидкостей) на кулоновские системы конечного размера.

Уравнение (3.1) в модели желе для металлической сферы имеет вид (2.18). С методической точки зрения необходимо ввести в теорию равноправным образом и ионную подсистему, невзирая на то, что она представлена только в электростатическом потенциале. Подставляя выражение (3.5) в (2.18), собирая члены при равных степенях $1/R$ и переходя к переменной x , получаем бесконечную систему уравнений для определения неизвестных функций n_{ek} , n_{ik} , ϕ_k и констант μ_{ek} , μ_{ik} . Первые два порядка разложения дают

$$\mu_{e0}(x) = e\phi_0(x) + \frac{\partial g_0}{\partial n_{e0}} - \frac{\partial g_{20}}{\partial n_{e0}} (\nabla n_{e0})^2 - 2g_{20} \nabla^2 n_{e0}, \quad (3.25)$$

$$\mu_{i0}(x) = -Ze\phi_0(x), \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} \mu_{e1}(x) = & +e\phi_1(x) + \frac{\partial^2 g_0}{\partial n_{e0}^2} n_{e1} - 2 \frac{\partial g_{20}}{\partial n_{e0}} (\nabla n_{e0} \nabla n_{e1} - n_{e1} \nabla^2 n_{e0}) - \\ & - \frac{\partial^2 g_{20}}{\partial n_{e0}^2} n_{e1} (\nabla n_{e0})^2 - 2g_{20} (\nabla^2 n_{e1} + 2\nabla n_{e0}), \quad (3.27) \end{aligned}$$

$$\mu_{i1}(x) = -Ze\phi_1(x), \quad (3.28)$$

Все коэффициенты, входящие в уравнения (3.25), (3.26) и (3.7), зависят от функций $n_0(x)$, а сами эти уравнения полностью совпадают с соответствующими уравнениями для плоской поверхности в модели желе.

Полагая в этих уравнениях $x = -\infty$, сразу получаем точные соотношения:

$$\bar{\mu}_{e0} = +e\bar{\phi}_0 + \bar{g}'_{(e)}, \quad \bar{\mu}_{i0} = -Ze\bar{\phi}_0 \quad (3.29)$$

$$\bar{\mu}_{e1} = +e\bar{\phi}_1 + \bar{n}_{e1} \bar{g}''_{(ee)}, \quad \bar{\mu}_{i1} = -Ze\bar{\phi}_1, \quad (3.30)$$

где для краткости использованы обозначения: $\bar{g}'_{(e)} \equiv \partial g_0 / \partial n_{e0}$ и $\bar{g}''_{(ee)} \equiv \partial^2 g_0 / \partial n_{e0}^2$.

Введем определение «нулевых средних по сферической поверхности»:

$$\langle \mu_{a0,1}(x) \rangle = -\frac{1}{\bar{n}_{a0}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \mu_{a0,1}(x) \nabla n_{a0}(x), \quad (3.31)$$

при условии $\int_{-\infty}^{\infty} dx \nabla n_{a0}(x) = -\bar{n}_{a0}$, которое означает отсутствие свободных зарядов в вакууме вдали от поверхности, $n_{ak}(x)_{x=+\infty} = 0$, $a = e, i$. Используя (3.29)–(3.31), можно рассчитать химический потенциал, поверхностную энергию плоской поверхности и их первые поправки на кривизну.

Умножим $\mu_{e0}(x)$ на $\nabla n_{e0}(x)$ и $\mu_{i0}(x)$ на $\nabla n_{i0}(x)$ и проинтегрируем в бесконечных пределах, учитывая при этом ступенчатый характер ионного распределения (3.17), $Z\nabla n_i(x) = -\bar{n}_{e0}\delta(-x)$. После простых преобразований имеем

$$\langle \mu_{e0} \rangle = \bar{\mathcal{E}}_{J0} + e\phi_0(0), \quad \langle \mu_{e0} \rangle + \frac{1}{Z} \langle \mu_{i0} \rangle = \bar{\mathcal{E}}_{J0}. \quad (3.32)$$

Соотношения (3.32) фактически следуют из «плоско-сферической» теоремы [67]. Ранее они были получены в рамках градиентного разложения в работах [111, 112], где использованы представления макроскопической электродинамики о приповерхностном распределении плотности недостающего заряда после удаления электрона из металла.

В соответствии с определением удельной поверхностной энергии (2.47) для сферы запишем:

$$\sigma = \frac{1}{A} \{E[n_e(\mathbf{r}, R), n_i(\mathbf{r}, R)] - E[\bar{n}_e\theta(r-R), \bar{n}_i\theta(r-R)]\}, \quad (3.33)$$

где площадь поверхности $A = 4\pi R^2$ и $\theta(-x)$ — единичная ступенчатая функция. Это определение с методической точки зрения удобно опробовать на разных моделях, различая их по степени сложности.

Применяя (3.33) к модели НСЖ это выражение может быть детально переписано в виде

$$\sigma_J 4\pi R^2 = \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 \left[g + g_2(\nabla n_e)^2 + \frac{e}{2} \phi(n_e - Zn_i) - \bar{g}\theta(r-R) \right]. \quad (3.34)$$

В нулевом порядке разложения σ по степеням $1/R$, в работах [67–69], получен точный результат,

$$\sigma_{J0} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[g_{20} (\nabla n_{e0})^2 + \frac{e}{2} \phi_0 (n_{e0} - Zn_{i0}) \right], \quad (3.35)$$

из которого следует, что для истинной электронной концентрации, поверхностная энергия плоской поверхности выражается только через градиентную и электростатическую составляющую полной энергии. Далее, если предположить, что кластер является абсолютно жестким (rigid), т. е. $n_{i1}^{\text{rig}}(x) = 0$, то $\bar{n}_{e1}^{\text{rig}} \equiv n_{e1}^{\text{rig}}(x = -\infty) = 0$ и для первой размерной поправки $\sigma_{J1}^{\text{rig}}/R$ следует, что

$$\sigma_{J1}^{\text{rig}} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x \left[g_0 + g_{20} (\nabla n_{e0})^2 + \frac{e}{2} \phi_0 (n_{e0} - Zn_{i0}) - \bar{g}_0 \theta(-x) \right] + \frac{\bar{\phi}_0}{2\pi} \left[\bar{\mathcal{E}}_{J0} + e\phi_0(0) - \frac{e\bar{\phi}_0}{4} \right]. \quad (3.36)$$

Основываясь на конкретных вычислениях, укажем, что оба слагаемых в правой части (3.36) сравнимы по величине и противоположны по знаку [67, 112]. Впоследствии выражение (3.36) было выведено для вакансии Файолхахом и Педью в модели СЖ [62].

Из уравнений (3.8), (3.27), (3.31) и соотношения (3.35) следуют выражения

$$\langle \mu_{e1}^{\text{rig}}(x) \rangle = \frac{2\sigma_{J0}}{\bar{n}_{e0}} + e\phi_1^{\text{rig}}(0) = \bar{\mu}_{e1}^{\text{rig}} = +e\bar{\phi}_1^{\text{rig}}, \quad \bar{\mu}_{e1}^{\text{rig}} + \frac{1}{Z} \bar{\mu}_{i1}^{\text{rig}} = 0, \quad (3.37)$$

где

$$\phi_1^{\text{rig}}(0) = 2 \int_0^{\infty} dx \phi_0(x) - 4\pi e \int_0^{\infty} dx x n_{e1}^{\text{rig}}(x), \quad (3.38)$$

$$\bar{\phi}_1^{\text{rig}} = -8\pi e \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 [n_{e0}(x) - \bar{n}_{e0} \theta(-x)] - 4\pi e \int_{-\infty}^{\infty} dx x n_{e1}^{\text{rig}}(x). \quad (3.39)$$

Выражение для $\langle \mu_{e1}^{\text{rig}}(x) \rangle$ удовлетворяет правилу сумм (3.24). Подробности вывода точных соотношений можно проследить на примере эластичного стабильного желе в следующей главе, где будут определены потенциалы ионизации кластеров и энергии прилипания к ним электронов. При этом будет учтена способность кластера спонтанно сжиматься под действием поверхностных сил.

Глава 4

БОЛЬШИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ

§ 1. Введение

Одно из центральных мест в физике кластеров занимает проблема определения потенциала ионизации IP и энергии прилипания электронов EA . Измерения [8] демонстрируют их немонотонные размерные зависимости (см. рис. 4.1). Неоднократно

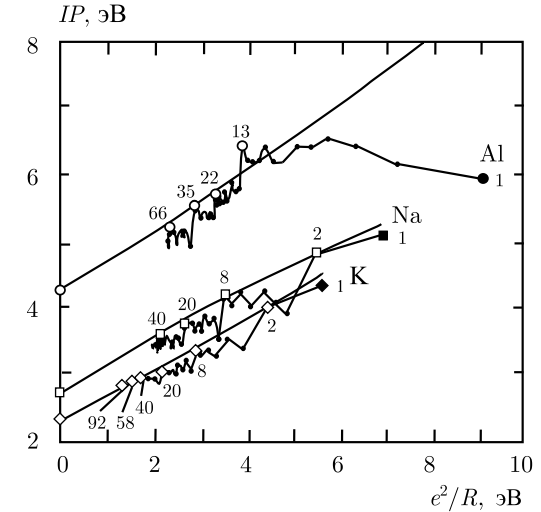


Рис. 4.1. Размерная зависимость потенциала ионизации кластеров [8]. Пересечение монотонной зависимости $IP(R)$ с вертикальной осью дает значение работ выхода из плоской поверхности. На кривых проставлены числа атомов в кластере

они рассчитывались в модели НСЖ ([9]). При этом теория строилась исключительно для кластера, плотность вещества в центре которого не отличается от плотности массивного образца. Такая точка зрения соответствует абсолютно жесткой системе. С дру-

гой стороны, эксперименты [79, 82, 83] указывают на наличие размерной деформации нейтральных частиц.

По-видимому, впервые сжатие натриевых кластеров было рассчитано в [72], цезиевых — в [80], а затем медных — в [89]. Сжатие может приводить к некоторым тензоэмиссионным эффектам в кластерах [81, 90, 91, 113]. Ниже излагается вывод простых и удобных аналитических выражений для вычислений IP и EA металлических кластеров с учетом их спонтанной деформации.

Эффект коллапса (или самосжатия) может быть проиллюстрирован следующей схемой. Представим себе массивный образец, в центре которого мысленно «вырезаем» сферу радиусом R_0 , включающую в себя N_i атомов. В результате реального перемещения этой сферы в вакуум ее объем будет меняться. Обозначим радиус реального кластера как R . Для наглядности введем концентрацию атомов ρ_0 (соответствующую однородному, массивному образцу). Тогда

$$\frac{4}{3} \pi R_0^3 \bar{\rho}_0 = N_i = \frac{4}{3} \pi R^3 \bar{\rho}.$$

Будем считать деформацию кластера однородной,

$$\bar{\rho} = \bar{\rho}_0 + \bar{\rho}_1/R + \dots$$

Пусть $\Delta R = R_0 - R$, $|\Delta R/R| \ll 1$, тогда $\Delta R = \bar{\rho}_1/3\bar{\rho}_0 + O(1/R)$. Далее мы покажем, что в целом кластер сжимается¹⁾.

Следует общепринятому определению²⁾

$$IP = E_{N-1} - E_N, \quad EA = E_N - E_{N+1}, \quad (4.1)$$

где E_N — энергия нейтрального кластера, содержащего N электронов. Как оказывается,

$$IP = -\mu_{e0} - \frac{\mu_{e1}}{R} + \frac{e^2}{2R} + O\left(\frac{1}{R^2}\right) \equiv W_{e0} + \alpha \frac{e^2}{R}, \quad (4.2)$$

$$EA = -\mu_{e0} - \frac{\mu_{e1}}{R} - \frac{e^2}{2R} \equiv W_{e0} - \beta \frac{e^2}{R}, \quad (4.3)$$

¹⁾ Коллапс вещества в кластере под действием поверхностных сил проявляется в порядке $1/R$. В §5 главы 15, посвященной диэлектрическим кластерам, также показано, что спонтанное растяжение, как реакция кластера на коллапс, проявляется в порядке $1/R^2$.

²⁾ Переход в основное состояние ионизированного кластера, требующий минимальную энергию возбуждения, является адиабатическим. Вертикальный потенциал ионизации воплощает принцип Франка–Кондона и всегда превышает адиабатический.

$$\alpha = \frac{1}{2} - \frac{\mu_{e1}}{e^2}, \quad \beta = \frac{1}{2} + \frac{\mu_{e1}}{e^2}, \quad (4.4)$$

где α и β безразмерные коэффициенты определяющие первые размерные поправки потенциала ионизации и энергии прилипания. Поправка $e^2/2R$ происходит из эффективного «самодействия» избыточного (или недостающего) единичного электронного заряда, μ_{e1}/R — размерная поправка к химическому потенциалу электронов нейтрального кластера. Заметим, что величина $e^2/2R$ имеет тот же смысл, что и энергия заряженного единичным зарядом сферического конденсатора емкостью $C = R$. Квантовая размерная поправка μ_{e1}/R содержит вклады от кинетической, обменно-корреляционной энергии вырожденной электронной жидкости и дополнительное слагаемое от электростатического поверхностного барьера. В этой главе мы сосредоточим внимание на построении теории размерных поправок в модели СЖ.

§2. Модель стабильного желе

Модели СЖ металлического шарика соответствует функционал электронной плотности

$$\begin{aligned} \Omega[n] = & G[n_e] - \mu_e \int d\mathbf{r} n_e(\mathbf{r}) - \mu_i \int d\mathbf{r} n_i(\mathbf{r}) + \\ & + \frac{e}{2} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) [n_e(\mathbf{r}) - \bar{n}_e \theta(r - R)] - \Delta \bar{\mathcal{E}} \int d\mathbf{r} \bar{n}_e \theta(r - R) + \\ & + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \int d\mathbf{r} \theta(r - R) [n_e(\mathbf{r}) - \bar{n}_e \theta(r - R)]. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Последние два члена в (4.5) учитывают структуру ионной подсистемы [51]. Распределение положительного заряда является однородным внутри кластера и равно нулю вне его. В этой модели используются псевдопотенциальные представления об электронном взаимодействии. Энергия, приходящаяся на один электрон однородного металла в модели СЖ, равна

$$\bar{\mathcal{E}}_{\text{SJ}} = \bar{\mathcal{E}}_{\text{J}} + \Delta \bar{\mathcal{E}}, \quad (4.6)$$

где

$$\Delta \bar{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_{\text{M}}(\bar{n}) + \bar{w}_{\text{R}}(\bar{n}, r_c), \quad \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \bar{n} \frac{\partial \Delta \bar{\mathcal{E}}}{\partial \bar{n}} = \tilde{\mathcal{E}} + \mathcal{E}_{\text{M}} + \bar{w}_{\text{R}}. \quad (4.7)$$

$\bar{w}_{\text{R}} = 2\pi e^2 \bar{n}_e r_c^2$ — усредненная по ячейке Вигнера–Зейтца (радиусом $r_0 = Z^{1/3} r_s$) разница между псевдопотенциалом иона

и электростатическим потенциалом однородного положительно заряженного фона, r_c — радиус псевдопотенциала Ашкрофта, $\mathcal{E}_M(\bar{n}) = -0,9e^2Z/r_0$ — энергия (Маделунга) точечных ионов с валентностью Z , погруженных в однородный отрицательно заряженный фон, \mathcal{E} — собственная электростатическая энергия однородного отрицательного фона внутри ячейки

$$\tilde{\mathcal{E}} = -\frac{2}{3}\mathcal{E}_M. \quad (4.8)$$

В выражении (4.6) опущен небольшой член, связанный с зонной структурой [31, 51].

Равновесное распределение $n_e(r)$ теперь удовлетворяет уравнению

$$\mu_e = e\phi(\mathbf{r}) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(r - R) + \frac{\delta G}{\delta n_e(\mathbf{r})}. \quad (4.9)$$

По условию локальной электронейтральности $\bar{n}_{e0} = \bar{n}_{i0}$, и $\bar{n}_{e1}/R = \bar{n}_{i1}/R$. В подобных моделях невозможно учесть поверхностную релаксацию. Это связано с тем, что модель СЖ «изотропна» и «однородна», так как использует усреднение кулоновского взаимодействия зарядов по объемам ячеек, поэтому мы предполагаем, что сфера-желе деформируется также однородно и изотропно, т. е. $n_{i1}(r) = \bar{n}_1\theta(r - R)$, а $n_{e1}(r)$ от этого условия свободно.

Поверхностную энергию сферической поверхности определим из (4.5):

$$\sigma_{\text{SJ}} 4\pi R^2 = \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \left\{ g + g_2(\nabla n_e)^2 + \frac{e}{2} \phi[n_e(r) - \bar{n}_e\theta(r - R)] + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} n_e(r) \theta(r - R) \right\} - \int_0^{R_0} dr 4\pi r^2 [\bar{g} + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \bar{n}_e], \quad (4.10)$$

где разница R и R_0 определена выше.

Рассмотрим плоский и сферические случаи в (4.9) и (4.10) методом последовательных приближений. Для этого проведем разложение по степеням $1/R$ в этих уравнениях и перейдем к переменной $x = r - R$. Разложим также в ряд по $1/R$ давление в центре сферы:

$$p(\bar{n}_e, n_i) = p_0(\bar{n}_{e0}, \bar{n}_{i0}) + p_1(\bar{n}_{e0}, \bar{n}_{i0})/R + \dots$$

§ 3. Плоский предел

Так как сфера находится в вакууме, то вследствие механического равновесия давление в ее центре в пределе $R \rightarrow \infty$ равно нулю, $p_0 = 0$. Используя определение $p = -(dE/dV)_N$, запишем выражение $p_0 = \bar{n}_0^2 (\partial \mathcal{E}_{\text{SJ}} / \partial \bar{n}_0)$, из которого для плоской поверхности сразу следуют соотношения

$$\frac{d\bar{\mathcal{E}}_{\text{J0}}}{d\bar{n}_{e0}} = -\frac{\partial \Delta \bar{\mathcal{E}}_0}{\partial \bar{n}_{e0}}, \quad (4.11)$$

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} = -\bar{n}_{e0} \frac{d\bar{\mathcal{E}}_{\text{J0}}}{d\bar{n}_{e0}}. \quad (4.12)$$

Из уравнения (4.11) находим равновесное значение $r_c(\bar{n}_{e0})$ [51] (см. (7.23)).

Теперь запишем необходимые уравнения для плоского случая:

$$\mu_{e0}(x) = e\phi_0(x) + \frac{\partial g_0}{\partial n_{e0}} - \frac{\partial g_{20}}{\partial n_{e0}} (\nabla n_{e0})^2 - 2g_{20} \nabla^2 n_{e0} + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} \theta(-x), \quad (4.13)$$

$$\mu_{i0}(x) = -Ze\phi_0(x), \quad (4.14)$$

$$\sigma_{\text{SJ0}} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ g_0 + g_{20} (\nabla n_{e0})^2 + \frac{e}{2} \phi_0 [n_{e0} - \bar{n}_{e0} \theta(-x)] + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} n_{e0} \theta(-x) - [\bar{g}_0 + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} \bar{n}_{e0}] \theta(-x) \right\}. \quad (4.15)$$

В работе [51] для этой модели удельная поверхностная энергия формально определена как сумма НСЖ-составляющей и стабилизационной добавки:

$$\sigma_{\text{SJ0}} = \sigma_{\text{J0}} + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} \int_{-\infty}^0 dx [n_{e0}(x) - \bar{n}_{e0}]. \quad (4.16)$$

Это выражение можно модифицировать.

Умножим (4.13) на $\nabla n_{e0}(x)$, а результат представим в виде

$$\nabla \left[g_0 - g_{20} (\nabla n_{e0})^2 + e\phi_0 n_{e0} + \frac{1}{8\pi} (\nabla \phi_0)^2 - \mu_{e0} n_{e0} \right] - e\bar{n}_{e0} \theta(-x) \nabla \phi_0 + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} \theta(-x) \nabla n_{e0} = 0 = -\nabla p_{\text{N0}}(x). \quad (4.17)$$

Полученное уравнение отражает условие баланса сил в неоднородной системе, $p_{N0}(x)$ — нормальная компонента давления для плоского случая в модели СЖ.

Проинтегрируем (4.17) в пределах $-\infty, \infty$, а результат представим как

$$\langle \mu_{e0} \rangle = e\phi_0(0) + \frac{\bar{g}_0}{\bar{n}_{e0}} - \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} \left[\frac{n_{e0}(0)}{\bar{n}_{e0}} - 1 \right], \quad (4.18)$$

где $\phi_0(0)$ и $n_{e0}(0)$ значения величин на поверхности ($x = 0$). Так как работа выхода электронов определяется как $W_{e0} = -\mu_{e0}$, то (4.18) совпадает с соответствующим выражением из работ [51, 70].

Проинтегрируем (4.17) в пределах от $-\infty$ до x ; получим

$$g_0(x) = \bar{g}_0 + \mu_{e0}(n_{e0} - \bar{n}_{e0}) - e\phi_0[n_{e0} - \bar{n}_{e0}\theta(-x)] - \frac{1}{8\pi} (\nabla\phi_0)^2 - \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} [n_{e0}\theta(-x) - \bar{n}_{e0}] + g_{20}(\nabla n_{e0})^2. \quad (4.19)$$

Это выражение позволит в дальнейшем записать правило сумм для σ_{SJ} . Используя условие равновесия $\mu_{e0}(x) = \text{const}$, приравняем $\bar{\mu}_{e0}$ и $\langle \mu_{e0} \rangle$. В результате имеем

$$e\bar{\phi}_0 + \frac{\partial \bar{g}_0}{\partial \bar{n}_{e0}} + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} = e\phi_0(0) + \frac{\bar{g}_0}{\bar{n}_{e0}} - \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} \left[\frac{n_{e0}(0)}{\bar{n}_{e0}} - 1 \right]. \quad (4.20)$$

Это соотношение является следствием условия равенства нулю нормальной к поверхности компоненты давления. Далее, учитывая (4.11) и (4.12), выражение (4.20) может быть представлено или в виде

$$e\phi_0(0) - e\bar{\phi}_0 = \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} \left[\frac{n_{e0}(0)}{\bar{n}_{e0}} - 1 \right], \quad (4.21)$$

или в виде

$$e\phi_0(0) - e\bar{\phi}_0 = [\bar{n}_{e0} - n_{e0}(0)] \bar{\mathcal{E}}'_{\text{J0}}. \quad (4.22)$$

Здесь «штрих» означает прямую производную по \bar{n}_{e0} . Выражение (4.22) носит название теоремы «объем–поверхность» [114]. Как следствие вириальной теоремы, оно получено в работе [114] масштабным преобразованием. В нашей формулировке (4.21) эта теорема имеет простой физический смысл: разности электростатического и стабилизационного потенциалов между объемом и поверхностью пропорциональны друг другу. В ней сосредоточено «стремление» модели обеспечить механическое равновесие поверхности.

Для вычисления σ_{SJ0} подставим (4.19) в (4.15). Учитывая условия нормировки, после некоторых преобразований получаем

$$\sigma_{\text{SJ0}} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[g_{20}(\nabla n_{e0})^2 + \frac{1}{8\pi} (\nabla\phi_0)^2 \right]. \quad (4.23)$$

Таким образом, правило сумм (4.23) справедливо и для СЖ точно так же как и для НСЖ (см. (3.35)) и может быть использовано для контроля точности прямых вычислений σ_{SJ0} по формуле (4.16) [115–117]. Отличие между (4.23) и (3.35) лишь в том, что в эти формулы подставляются электронные профили, оптимальные для разных моделей.

§ 4. Первые размерные поправки к поверхностной энергии, энергии прилипания электронов и ионизационного потенциала кластера

Давление в центре кластера можно, с одной стороны, представить в виде разложения в ряд по обратным радиусам, а с другой, как $2\sigma/R$. По внешнему виду оно совпадает с лапласовым давлением. Но в отличие от последнего не обращается в нуль при низких температурах, когда давление пара над поверхностью пренебрежимо мало. Избыточное давление выражается через тензор поверхностных натяжений, по аналогии с простыми жидкостями (это будет показано в гл. 11). На самом деле, в теорию следует вводить поверхностный стресс τ вместо σ . Так как рассматриваемые модели «изотропны», мы, для простоты, будем считать $\sigma_0 = \tau_0$ и

$$p(\bar{n}_{e0}, \bar{n}_{i0}) = p_0 + \frac{\partial p_0}{\partial \bar{n}_{e0}} \frac{\bar{n}_{e1}}{R} + \frac{\partial p_0}{\partial \bar{n}_{i0}} \frac{\bar{n}_{i1}}{R} + \dots, \quad (4.24)$$

где $p_0 \equiv p(\bar{n}_{e0}, \bar{n}_{i0})$. При низких температурах ($p_0=0$) можно использовать уравнение (4.24) для нахождения \bar{n}_{i1} :

$$\bar{n}_{e1} = \bar{n}_{e0} \frac{2\sigma_{\text{SJ0}}}{B_0}, \quad (4.25)$$

где B_0 — объемный модуль сжатия,

$$B_0 = \bar{n}_{e0}^2 (\bar{n}_{e0} \bar{\mathcal{E}}'_{\text{SJ0}})'' . \quad (4.26)$$

Из (4.25) следует хорошо известное выражение для среднего межэлектронного расстояния в кластере ¹⁾:

$$\frac{r_s}{r_{s0}} = \left(1 + \frac{2\sigma_{SJ0}}{B_0 R}\right)^{1/3}. \quad (4.27)$$

Запишем теперь уравнения для μ_{e1} :

$$\begin{aligned} \mu_{e1}(x) = e\phi_1(x) + n_{e1}(x) \frac{\partial^2 g_0}{\partial n_{e0}^2} + \\ + \bar{n}_{e1} \theta(-x) \frac{\partial \langle \delta v \rangle_{WS0}}{\partial n_{e0}} + \text{градиентные члены} \end{aligned} \quad (4.28)$$

и получим его значение при $x = -\infty$:

$$\bar{\mu}_{e1} = e\bar{\phi}_1 + \bar{n}_{e1} (\bar{n}_{e0} \bar{\mathcal{E}}''_{SJ0} + \bar{\mathcal{E}}'_{J0}). \quad (4.29)$$

Далее, учитывая (4.25), имеем

$$\bar{\mu}_{e1} = e\bar{\phi}_1 + \frac{2\sigma_{SJ0}}{\bar{n}_{e0}} \left(1 + \frac{\bar{\mathcal{E}}'_{J0}}{\bar{n}_{e0} \bar{\mathcal{E}}''_{SJ0}}\right), \quad (4.30)$$

где второе слагаемое содержит только величины для плоского случая, а $\bar{\phi}_1$ определяется (3.14).

Умножим теперь (4.28) на $\nabla n_{e0}(x)$ и проинтегрируем в пределах $-\infty, \infty$. В результате интегрирования по частям электростатических и градиентных членов и использования условия баланса сил $d\mu_{e0}/dx = 0$ получим

$$\begin{aligned} \langle \mu_{e1} \rangle = \frac{2\sigma_{SJ0}}{\bar{n}_{e0}} + \frac{\bar{n}_{e1}}{\bar{n}_{e0}} e[\phi_0(0) - \bar{\phi}_0] + e\phi_1(0) - \\ - n_{e1} \langle \delta v \rangle'_{WS0} \left[\frac{n_{e0}(0)}{\bar{n}_{e0}} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Из равенства $\bar{\mu}_{e1}$ и $\langle \mu_{e1} \rangle$, следует «плоско-сферическое» правило сумм:

$$\begin{aligned} \frac{2\sigma_{SJ0}}{\bar{n}_{e0}} = e\bar{\phi}_1 - e\phi_1(0) + n_{e1} [\bar{g}_0'' + \langle \delta v \rangle'_{WS0} \frac{n_{e0}(0)}{\bar{n}_{e0}}] + \\ + \frac{1}{\bar{n}_{e0}} [e\bar{\phi}_0 - e\phi_0(0)]. \end{aligned} \quad (4.32)$$

¹⁾ Здесь уместно напомнить другой хорошо известный факт [118]: вблизи точки плавления величина σ_0/B_0 примерно равна одному и тому же значению для многих металлов. Например, для Cu, Ni и Na она равна 0,35, 0,39 и 0,67 a_0 , соответственно.

Для несжимаемой системы системы $\bar{n}_{e1} = 0$ и соотношение (4.32) формально переходит в (3.24).

Для упругого стабильного желе, учитывая (4.21), правило сумм (4.32) окончательно может быть записано в виде

$$\frac{2\sigma_{SJ0}}{\bar{n}_{e0}} = e\bar{\phi}_1 - e\phi_1(0) + \bar{n}_{e1} [\bar{\mathcal{E}}'_{J0} + [\bar{n}_{e0} - n_{e0}(0)] \bar{\mathcal{E}}''_{J0}]. \quad (4.33)$$

В этой формулировке оно корректирует аналогичный результат, полученный в [70] для «жесткой» вакансии. Точное соотношение (4.33) может быть использовано в качестве контроля вычислений ϕ_1 .

Численная процедура, соответствующая данному подходу в сферическом случае, до сих пор не реализовывалась не только для упругой, но и для жесткой систем. Все же для жесткой системы можно воспользоваться уже имеющимися в литературе кон-шемовскими данными вычислений $\phi^{\text{rig}}(r, R)$. Для этого нужно применить схему вычисления

$$\lim_{R \rightarrow \infty} [\phi^{\text{rig}}(0, R) - \bar{\phi}_0] = \bar{\phi}_1^{\text{rig}}.$$

В заключение заметим, что формулы (4.21), (4.25), (4.30), (4.33) не содержат градиентных членов, использованных вначале, и поэтому не зависят от градиентного разложения. Полученные результаты являются общими, так как следуют из условия механического равновесия в системе. Они также могут быть использованы при расчетах в любой самосогласованной схеме, где находятся равновесные распределения $n_e(r, R)$ и $\phi(r, R)$, при условии минимума полной энергии кластера. Это может быть и прямой вариационный метод на классе пробных функций и решения уравнений Эйлера–Лагранжа или Кона–Шема. Степень самосогласования в каждой из этих версий определяется этими теоремами.

В следующей главе с помощью однопараметрических, монотонных пробных функций развита теория размерного классического эффекта потенциала ионизации частицы и энергии прилипания электронов, найдена квантовая поправка к этим величинам, определена первая поправка по радиусу к поверхностной энергии частицы. Решение задачи было проведено аналитически для жесткого кластера в модели НСЖ [112, 119].

Глава 5

ПРЯМОЙ ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

§ 1. Аналитические разложения энергии

Численное решение уравнений Эйлера–Лагранжа получить весьма сложно¹⁾, поэтому минимум $E[n_e(r)]$ проще искать на некотором ограниченном множестве пробных функций. Хорошо известно, что при использовании прямого вариационного метода главным является правильный выбор качественного вида пробной функции, а ее усложнение и введение дополнительных вариационных параметров приводит в большинстве случаев лишь к незначительному улучшению вычисляемых величин. Это подтверждает сравнение результатов работ [71, 73]. Чини [71] электронную плотность моделировал многопараметрической пробной функцией, с помощью которой получил для W_{e0} всего на 10% более близкие к эксперименту результаты, чем Смит [55]. Снайдер и Сорбелло [73] использовали двухпараметрическую пробную функцию, которая изначально некорректно описывает электронное распределение, так как предполагает наличие нескомпенсированного заряда в центре нейтральной сферической частицы. Вследствии этого в их модели потенциал $\phi(r, R)$ в объеме частицы (вдали от поверхности) не является постоянным, а резко зависит от координаты. При этом становится неясным и само определение толщины поверхностного слоя. Приведенные примеры, казалось, указывают на нецелесообразность использования сложных пробных функций, если целью исследования являются поправки, обусловленные геометрией задачи. Однако это не совсем так. Размерные поправки, как будет показано ниже, весьма чувствительны к вариационной процедуре и к последовательности ее выполнения.

¹⁾ Авторам известны только две работы [86, 120], в которых эта задача была выполнена.

Однопараметрические функции $n_e(r)$ в [112, 119] выбирались в виде:

$$n_e(r) = \bar{n}_0 f[b(r - R')], \quad (5.1)$$

пригодном для больших частиц $bR' \gg 1$. Параметр b характеризует ширину электронного поверхностного слоя. Эффективный радиус электронного облака R' в общем случае не совпадает с радиусом R , под которым мы будем понимать радиус распределения ионов. Радиусы R' и R связаны условием электронейтральности. В дальнейшем будут рассматриваться также и заряженные кластеры, поэтому условие электронейтральности следует переписать в более общем виде:

$$\int d\mathbf{r} [n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})] = \Delta N. \quad (5.2)$$

Здесь ΔN число нескомпенсированных электронов в частице, заряд частицы равен $(-e\Delta N)$. Для нейтральной частицы $\Delta N = 0$. Далее там, где в этом нет необходимости, мы будем опускать индекс «e» и «J», соответствующий электронной подсистеме и модели нестабильного желе.

Воспользуемся функционалом в версии (2.9)–(2.11), (2.15) и аппроксимацией Пайнса–Нозьера для \mathcal{E}_{cor} , которая оказалась более удобной для аналитических преобразований, чем остальные известные в настоящее время аппроксимации:

$$\mathcal{E}_{\text{cor}} = -0,0474 - 0,0155 \ln [k_F(r)] \quad (5.3)$$

(в атомных единицах Хартри, $\hbar = e = m = 1$).

В принципе должны учитываться градиентные поправки к обменно-корреляционной энергии. Однако, в [46] показано, что они малы, и выяснены причины их малости.

Используя замену переменных, для поверхностной энергии можно написать

$$\sigma_J(R) = \left(\frac{R'}{R}\right)^2 \frac{1}{b} \int_{-a'}^{\infty} dx \left(1 + \frac{x}{a'}\right)^2 \left[g + g_2(\nabla n)^2 + \frac{e}{2} \phi(n(x) - \bar{n}\theta(-x)) - \bar{g}\theta(-x) \right], \quad (5.4)$$

где $a' = bR'$, $x = b(r - R')$. Значение вариационного параметра b по теореме Хозенберга–Кона определяется из условия

$$\frac{d\sigma_J(b, R)}{db} = 0. \quad (5.5)$$

Макроскопический подход, строго говоря, неприменим в случае частиц настолько малых, что электронная жидкость существенно неоднородна даже в сердцевине частицы, т. е. при $b \approx R'$. Значение $a' = \infty$ соответствует плоской поверхности. В этом случае σ_{J0} рассчитывалась Смитом в [55]. Поправки, учитывающие кривизну, определяются из (5.4) путем разложения правой части в ряд по степеням безразмерного малого параметра $1/a'$. Переход от разложения по $1/R'$ к разложению по $1/R$ производится с учетом (5.2), т. е. определяется уравнением

$$3(a')^3 \int_{-a'}^{\infty} dx \left(1 + \frac{x}{a}\right)^2 f(x) = (bR)^3 + \Delta a, \quad (5.6)$$

где $\Delta a = 3\Delta N b_0^3 / (4\pi \bar{n}_0)$. Уравнение (5.6) позволяет записать (5.4) в виде

$$\sigma_J(R) = \sigma_J^0 + \frac{\sigma_J^1}{bR} + \dots \quad (5.7)$$

Здесь $\sigma_J^0 \equiv \sigma_{J0}$, а $\sigma_{J1} \equiv \sigma_J^1/b$ (см. обозначения предыдущей главы). Параметр b также разлагаем в ряд:

$$b = b_0 + \frac{b_1}{b_0 R} + \dots \quad (5.8)$$

В плоском случае

$$\begin{aligned} \sigma_J^0 = \frac{1}{b} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[g_0 + g_{20} (\nabla n_0)^2 + \right. \\ \left. + \frac{e}{2} \phi_0 \left[n_0(x) - \bar{n} \theta\left(-\frac{x}{b}\right) \right] - \bar{g}_0 \theta\left(-\frac{x}{b}\right) \right]. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Результат аналитических вычислений компактно может быть записан в виде

$$\sigma_J^{0,1} = C_q^{0,1} \frac{\bar{n}_0^2}{b_0^3} - \frac{1}{b_0} (C_t^{0,1} \bar{n}_0^{5/3} + C_{ex}^{0,1} \bar{n}_0^{4/3} + C_{cor}^{0,1} \bar{n}_0) + C_g^{0,1} b_0 \bar{n}_0. \quad (5.10)$$

Значения коэффициентов зависят от вида пробной функции (см. табл. 5.1). Величина b_0 является корнем биквадратного уравнения, как это следует из (5.5) и (5.10):

$$\begin{aligned} b_0^2 = \frac{C_\Sigma}{2C_g^0} \left(-1 \pm \sqrt{1 + \frac{12C_q^0 C_g^0 \bar{n}_0}{C_\Sigma^2}} \right), \\ C_\Sigma = C_t^0 \bar{n}_0^{2/3} - C_{ex}^0 \bar{n}_0^{1/3} - C_{cor}^0. \end{aligned}$$

Величина b_0^{-1} определяет толщину поверхностного слоя плоской поверхности. Поправка к ней, обусловленная размерным эффектом выражается формулой

$$b_1 = b_0 \frac{2C_q^1 \bar{n}_0^2 + b_0^2 (-C_t^1 \bar{n}_0^{5/3} + C_{ex}^1 \bar{n}_0^{4/3} + C_{cor}^1 \bar{n}_0)}{6C_q^0 \bar{n}_0^2 - C_\Sigma \bar{n}_0 b_0^2}. \quad (5.11)$$

Поправка b_1/R не влияет на величину σ_J^1/R , а влияет только на более высокие порядки разложения $\sigma_J(R)$ по степеням $1/R$. Тем не менее она важна при расчетах ионизационного потенциала частицы и энергии прилипания электронов.

§ 2. Квазиклассика заряженных кластеров

Рассмотрим теперь заряженную частицу. Пусть $E_N[n(r)]$ функционал энергии нейтральной металлической частицы содержащей N электронов. В этом случае соблюдается условие электронейтральности

$$\int d\mathbf{r} n(r) = N,$$

где $n(r)$ соответствует нейтральной частице. При наличии на частице избыточного заряда ($-e\Delta N$) электронная плотность изменяется на $\delta n(r)$:

$$\int d\mathbf{r} \delta n(r) = \Delta N. \quad (5.12)$$

При удалении $N + \Delta N$ -го электрона из частицы ее энергия изменяется на величину

$$\Delta E(\Delta N) = E_{N+\Delta N-1} - E_{N+\Delta N}. \quad (5.13)$$

В частности $\Delta E(0)$ определяет первый ионизационный потенциал IP , а $\Delta E(1)$ — энергию прилипания EA , так что

$$IP = \Delta E(0) = E_{N-1} - E_N, \quad EA = \Delta E(1) = E_N - E_{N+1}. \quad (5.14)$$

Для плоской поверхности

$$IP = EA = W_0 = -\frac{dE}{dN}.$$

Для ограниченной системы, как известно, IP , EA и W_0 являются различными величинами. Размерная зависимость IP и EA , в первую очередь, должна быть обусловлена сильным электростатическим расталкиванием нескомпенсированного заряда $\pm e$

малой частицы. Поскольку этот заряд распределяется вблизи поверхности, то в первом приближении

$$IP = W_0 + \frac{(+e)^2}{2R}, \quad EA = W_0 - \frac{(-e)^2}{2R}. \quad (5.15)$$

Величины IP и EA могут быть также найдены иным путем (вычислением работы сил электростатического изображения). Это, как известно, дает [121, 122]

$$IP = W_0 + \frac{3e^2}{8R}, \quad EA = W_0 - \frac{5e^2}{8R}. \quad (5.16)$$

Применимость формул (5.15), (5.16) для определения работы выхода и энергии сродства электрона часто дискутируется (см., например, [106, 109]).

В связи с этим заметим, что $-IP$ в (5.16) это работа по перемещению заряда из бесконечности до поверхности частицы. Заряд еще следует внести в частицу и перераспределить по ее поверхности. Дополнительную работу, необходимую для этого, можно вычислять в рамках макроскопической электродинамики, разбивая заряд на малые доли и внося каждую из них по очереди. Вычисляя эту работу, мы обнаруживаем, что суммарная работа сил электростатического изображения теперь дается формулой (5.15). Это еще не означает применимость для расчета работы выхода электрона, поскольку, оперируя методами макроскопической электродинамики, мы имели дело с макроскопическим зарядом.

В микроскопической теории поправка к IP и EA на кривизну зависит от перестройки энергетического спектра нейтральной частицы, вызванной, во-первых, появлением границ, а во-вторых, наличием нескомпенсированного заряда. Будем рассматривать не слишком большие заряды:

$$|\Delta N| \ll \bar{n} \frac{4\pi R^2}{b}. \quad (5.17)$$

Это означает малость концентрации нескомпенсированного заряда, сосредоточенного внутри слоя толщиной b^{-1} , по сравнению с концентрацией собственных электронов и ионов частицы. Очевидно, что при выполнении (5.17) или $|\Delta N| \ll N$ перестройка спектра, обусловленная зарядом $-e\Delta N$, сводится, в первую очередь, к его электростатическому самодействию (см. рис. 5.2 и комментарии к нему).

Для вычисления $\Delta E(\Delta N)$ можно воспользоваться разложением энергетического функционала в функциональный ряд Тейлора по вариациям электронной плотности $\delta n(r)$. Разложение

энергии частицы с ΔN избыточными ($\Delta N > 0$) или недостающими ($\Delta N < 0$) электронами имеет вид

$$\begin{aligned} E_{N+\Delta N}[n^0(r) + \delta n(r)] &= \\ &= E_{N+\Delta N}|_{n^0(r)} + \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{N+\Delta N}}{\delta n(r)} \Big|_{n^0(r)} \delta n(r) + \\ &+ \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\delta^2 E_{N+\Delta N}}{\delta n(r_1) \delta n(r_2)} \Big|_{n^0(r)} \delta n(r_1) \delta n(r_2) + \dots \end{aligned} \quad (5.18)$$

В этом выражении верхний индекс «0» соответствует электронному профилю нейтрального кластера (далее мы его будем опускать). При выполнении неравенства (5.17) в этом функциональном разложении достаточно ограничиться выписанными членами.

Известно, что макроскопический избыточный заряд, помещенный на металлический шар, растекается по его поверхности, не проникая вглубь. Исходя из этого, для основной оценки выберем $\delta n(r)$ в виде прямоугольного «всплеска»:

$$\delta n(r) = \begin{cases} 0, & 0 < r \leq R - l, \\ \Delta \bar{n}, & R - l \leq r \leq R, \\ 0, & r > R, \end{cases} \quad (5.19)$$

где l — ширина тонкого слоя вблизи поверхности, в котором распределен избыточный заряд. Тогда из (5.19) и условия нормировки (5.12) следует, что

$$\Delta \bar{n} = \frac{\Delta N}{V(-3y + 3y^2 - y^3)}, \quad (5.20)$$

где $V = 4\pi R^3/3$, $y = l/R \ll 1$. Из структуры второго интеграла в правой части (5.18) следует, что главный вклад дает электростатическая компонента. Подставляя (5.19), в результате интегрирования получаем

$$\frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\delta n(r_1) \delta n(r_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{(e\Delta N)^2}{2R} \left(1 + \frac{y}{3}\right) + \dots \quad (5.21)$$

Теперь (5.18) приближенно можно переписать в виде

$$E_{N+\Delta N} \simeq E_N + \mu \Delta N + \frac{(e\Delta N)^2}{2R}. \quad (5.22)$$

где μ — электронный химпотенциал нейтрального кластера. Это означает, что главные размерные поправки к IP и EA принци-

пиально не зависят от параметра y и поэтому этот результат свободен от ошибок вариационного метода ¹⁾.

Пытаясь уточнить результат, для однопараметрических функций вида (5.1) в качестве $\delta n(r)$ разумно выбрать функции, имеющие максимум вблизи поверхности и монотонно убывающие по обе ее стороны. Из соображения математического удобства используем

$$\delta n(r) = -C \frac{dn(r)}{dr}. \quad (5.23)$$

Константа C для заряженных частиц определяется условием нормировки (5.2), знак « \rightarrow » учитывает уменьшение $n(r)$ с ростом r ,

$$C = \frac{\Delta N}{4\pi R^2 \bar{n}}. \quad (5.24)$$

Так как химический потенциал нейтральной частицы зависит от радиуса, из (5.18) заключаем, что

$$E_{N+\Delta N} - E_N = \mu(R)\Delta N + \frac{(e\Delta N)^2}{2R} + O\left(\frac{1}{R^2}\right). \quad (5.25)$$

Форма квадратичного по заряду члена в (5.25) получена для случая, когда концентрация избыточного заряда мала по сравнению с концентрацией собственных электронов. Отброшенные при этом члены малы в соответствии с малостью параметров $1/(Rb)$ и Cb . Для $\Delta N = \pm 1$ из (5.25) следует, что

$$E_N - E_{N\pm 1} = \mp \mu(b, R) + \frac{e^2}{2R} = \pm W_0 + \frac{e^2}{2R} \mp \frac{\mu^1}{b_0 R}. \quad (5.26)$$

Отсюда легко установить IP и EA ²⁾.

Дж. П. Педью предложил альтернативное определение потенциала ионизации кластера в виде

$$IP = W_0 + \frac{e^2}{2(R+\delta)}, \quad (5.27)$$

где R — радиус ионного желе, $(R+\delta)$ — эффективный радиус электронного облака, $\delta \sim 1 - 2 a_0$ [125]. Очевидно, что такая процедура является превышением точности данного приближения: учет малой величины в знаменателе означает начало подсчета поправки $\sim 1/R^2$. При этом учитывается только хартриевский (электростатический) вклад, но не учитываются вклады от кинетической и обменно-корреляционной энергии [119]. Несмот-

¹⁾ Результат (5.22) фактически соответствует теореме Купменса [124].

²⁾ В (5.26) $\mu^1/b_0 \equiv \mu_1$ (см. обозначения предыдущей главы).

ря на это, формула (5.27) широко используется при интерпретации экспериментов.

§ 3. Вариационные вычисления

Вычислительная процедура предыдущих разделов реализована для двух пробных функций, наиболее часто используемых при изучении поверхностных свойств [77]. Рассмотрим две из них:

$$f(r) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \exp[b(r - R')], & r \leq R', \\ \frac{1}{2} \exp[b(R' - r)], & r \geq R', \end{cases} \quad (5.28)$$

и

$$f(r) = \frac{1}{1 + \exp[b(r - R')]} \quad (5.29)$$

С помощью (5.6) можно найти связь между a' и a . Так для функции (5.29) она имеет вид

$$a' = a \left[1 - \frac{\pi^2}{3a} + \frac{\Delta a}{3a^3} + O\left(\frac{1}{a^4}\right) \right]. \quad (5.30)$$

Изменение $n(r)$ от \bar{n} до нуля происходит в узком слое толщиной $\sim 2b^{-1}$. В отличие от случая плоской поверхности этот слой не симметричен относительно границы частицы $r = R$. Сферическая поверхность, где $n(r) = \bar{n}/2$, находится внутри металла. Для нейтральной частицы ее радиус R' меньше R на величину пропорциональную $1/(Rb^2)$ ¹⁾. Для заряженной частицы он дополнительно сдвигается на величину $-\Delta N/(4\pi\bar{n}R^2)$. Простой вид пробных функций позволяет получить аналитические зависимости $\sigma(b, R)$.

Рассмотрим, например, вклад в σ от кинетической энергии в случае нейтральной частицы. Учитывая лишь первые два члена разложения по $1/a = 1/(Rb)$, получим для функции (5.29):

$$\sigma_t(R) = \sigma_t^0 \left(1 + \frac{0,366}{a} \right), \quad \sigma_t^0 = -0,228 (3\pi^2)^{2/3} \bar{n}^{5/3} \frac{1}{b_0}.$$

Отрицательный знак σ_t^0 обусловлен тем, что при возникновении границы раздела, часть электронов выходит в свободное пространство. А увеличение объема, занимаемого электронами (при сохранении их числа) уменьшает кинетическую энергию.

¹⁾ Эта разница фактически и учтена в (5.27) посредством введения величины δ .

Знак поправки σ_t^1 обусловлен тем, что в сферическом случае доля электронов, ушедших на большее расстояние, возрастает по сравнению со случаем плоской поверхности. Аналогичные рассуждения справедливы для остальных составляющих σ кроме σ_q^1 , которая обращается в нуль. Этот неожиданный результат есть всего лишь следствие «антисимметричной» формы пробных (однопараметрических) функций, и это подробно обсуждается в § 3 главы 12. В табл. 5.1 приведены значения коэффициентов для $\sigma^{0,1}$ (5.10).

Таблица 5.1. Значения коэффициентов в выражении (5.10) (в ат. ед.), рассчитанные при использовании различных пробных функций. Верхнее значение соответствует плоской поверхности, нижнее — поправкам [119]

Функция	C_q	C_t	C_{ex}	$C_{cor} \times 10^3$	$C_g \times 10^3$
(5.28)	1,571	1,642	0,250	6,587	9,63
	0	0,540	0,196	11,62	11,1
(5.29)	3,768	2,184	0,329	8,556	6,94
	0	0,824	0,275	16,21	14,1

Результаты вычислений $b^{0,1}$, $\sigma^{0,1}$ по формулам (5.10) и (5.11) для щелочных металлов слабо зависят от вида пробной функции. Для «лучшей» из них данные вычислений приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Величины, вычисленные с функцией (5.29) [119]

Величины	Cs	Rb	K	Na	Li
\bar{n} , [a_0^{-3}]	1,33	1,67	1,95	3,77	6,92
b^0 , [a_0^{-1}]	1,82	1,81	1,80	1,74	1,68
b^1 , [a_0^{-1}]	2,42	2,38	2,33	1,94	1,37
σ^0 , [эрг/см ²]	48,8	59,8	68,2	101	134
σ^1 , [эрг/см ²]	90	114	134	262	478
W_0 , [эВ]	2,21	2,29	2,35	2,57	2,75
μ^{1rig} , [эВ]	2,18	2,25	2,35	2,47	2,58

В рассматриваемой модели поверхностная энергия обусловлена электронным газом, растекающимся за пределы ионного остова частицы. В определенном смысле можно говорить об эффективном увеличении радиуса частицы, что соответствует большим затратам энергии на создание ее поверхности, поэтому $\sigma^1 > 0$.

Значения σ_0 , как и в [46], значительно ниже экспериментальных [57] и слабо зависят от выбора пробных функций. Из данных таблиц можно проверить правила сумм (3.35), (3.36), выражающее σ_0 через градиентную и электростатическую ее составляющие. Наблюдается замечательное выполнение правил сумм [62, 67, 127].

Работа выхода электронов из полубесконечного металла $W_0 = -\mu_0$ определяется из уравнения (3.25). Как уже упоминалось выше, решение (3.25) получить сложно и мы используем вариационные функции для $n(r)$, «оптимальность» которых определяется условием (5.5). Такие оптимальные функции $n^0(x)$ далее подставляются в (3.25). Оказывается, что хотя $n^0(x)$ и «оптимальны», тем не менее в (3.25) они нарушают условие $\mu_0(x) = \text{const}$, и в зависимости от того, насколько они близки к истинному распределению концентрации это условие выполняется лучше или хуже. На рис. 5.1 изображена зависимость $\mu_0(x)$ для функций (5.28) и (5.29). Из рис. 5.1 следует, что условие

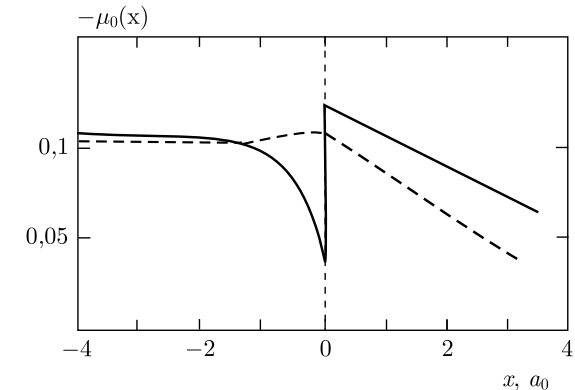


Рис. 5.1. Зависимость $-\mu_0(x)$ (в ат. ед.), полученная для натрия с использованием функций (5.28) (сплошная линия) и (5.29) (пунктир)

$\mu(x) = \text{const}$ для (5.29) выполняется лучше, чем для (5.28). Работа выхода нами определена как разность $E_{N-1} - E_N$ или, что то же самое, как величина, равная

$$W_0 = - \lim_{R \rightarrow \infty} \int d^3r \frac{\delta E}{\delta n(r)} \frac{dn(r)}{dN} = -\mu_0(r)|_{r=R} \equiv -\langle \mu_0(x) \rangle. \quad (5.31)$$

Функция dn/dN повторяет форму $\delta n(r)$ из (5.23). Фактически такая процедура означает усреднение с весовой функцией $dn(r)/dN$, которая локализована вблизи поверхности. Этот путь

вычисления является последовательным в рамках прямого вариационного метода, поэтому расчет по формуле (5.31) с большой точностью совпадает с вычислениями по (3.32). Напомним, что в случае точного решения (3.25), т. е. для истинной концентрации $n(r)$, вычисления W_0 по (3.29) и (3.32) были бы адекватны. Результаты вычислений приведены в табл. 5.2. Смит, работая также в рамках прямого вариационного метода, пренебрег зависимостью $\mu(x)$ и рассчитал W по формуле (3.29), что является достаточно искусственной процедурой.

В аналитическом виде для μ_1 , с учетом правила сумм (3.35), получено выражение

$$\mu_1 = -e\bar{\phi}_0 \left(\frac{\alpha}{b_0} + \frac{b_1}{b_0^3} \right) - 6 \frac{\sigma_{g0}}{\bar{n}_0}, \quad (5.32)$$

где $\bar{\phi}_0 = 4\pi\bar{n}_0/b_0^2$, $\frac{2}{3}\pi\bar{n}_0/b_0^2$ и $\alpha = 3/2, 1$ для функций (5.28) и (5.29), соответственно.

Более «деликатные» характеристики такие как $\phi_1(x)$ и μ_1 зависят от способа вычисления и весьма чувствительны к вариационной процедуре. Например, $\phi_1(0) = 0$ и $\phi_1(0) = 5,92\bar{n}_0/b_0^3$ для функций (5.28) и (5.29), соответственно. Для применения правил сумм требуется, строго говоря, знание «точного» профиля электронной плотности. В противном случае неизбежны ошибки. Приведем еще один яркий пример.

Обозначим в виде $\sum_{k=0}^{\infty} I_s^{(k)}$ отношение правой к левой части в (3.22). Эта сумма должна равняться 1. Тестовый расчет для кластера Na_{138} прямым вариационным методом с учетом только двух первых членов разложения дает $\sum_{k=0}^1 I_s^{(k)} = 0,2501$. Сравним с самосогласованными кон-шемовскими вычислениями [66] для всего ряда: $\sum_{k=0}^{\infty} I_s^{(k)} = 1,0038$.

Контроль вычислений μ_1 по формулам (5.32) осуществлялся по формуле (3.37). Расчет μ_1 требует знания функции $n_1(r)$. Ее аналитический вид легко определяется разностью нормированных функций $n(r)$ и $n_0(x)$. По внешнему виду она напоминает $\delta n(r)$. Вычисления, проделанные для μ_1 (3.37), указывают на малость вклада члена, содержащего $n_1(x)$, по сравнению с $2\sigma_0/\bar{n}_0$. Результаты приведены в табл. 5.3. Сопоставление расчетных данных для σ_1 , по (5.10) и (3.36), и их хорошее взаимное совпадение указывают на корректность вычислений и возможность

Таблица 5.3. Значения μ_1 [эВ $\times a_0$]: верхние — расчет для (5.28), нижние — для (5.29) [69]

Формула	Cs	Rb	K	Na	Li
(3.37)	1,33	1,30	1,27	1,07	0,727
	1,32	1,30	1,28	1,14	0,911
(5.32)	0,365	0,465	0,550	1,08	1,87
	0,601	0,604	0,604	0,566	0,454

использования любого из предложенных способов расчета. Для μ_1 подобное сравнение данных таблиц 5.2 и 5.3 указывает на резкую зависимость результатов от способа вычисления. Это и не удивительно, так как прямой вариационный метод в данной задаче, минимизирующий только поверхностную энергию, гарантирует точность именно ее вычисления. К сожалению, в выражении (3.37) не удастся полностью перейти к характеристикам плоской поверхности. Поэтому сделать выбор между формулами (5.32) и (3.37) трудно, так как не ясно в какой степени каждое из них содержит неточности вариационной процедуры.

Результаты вычислений свидетельствуют о том, что поправочный член μ_1/R не превышает 20% от $e^2/2R$, т. е. размерный эффект потенциала ионизации и энергии прилипания определяется главным образом электростатическим «самодействием» нескомпенсированного единичного заряда [110].

На рис. 5.2 приведены потенциальные профили и спектры нейтральных ($N = 60, 198$) и однократно ионизованного ($N = 60$) кластеров натрия, рассчитанные Экардтом методом Кона–Шема. Сдвиг одноэлектронного потенциала для Na_{60}^+ по сравнению с Na_{60} весьма близок к величине e^2/R .

Использованный вариант метода функционала плотности, предполагает малую неоднородность системы. Последнее означает выполнение неравенства $\xi = 2b^{-1}k_F \gg 1$, где $\hbar k_F$ — импульс фермиевских электронов. В условиях применения только первой градиентной поправки величина ξ близка к единице, что с общих позиций нельзя считать удовлетворительным. Однако, эта трудность, как известно, присуща всем работам, посвященным исследованию поверхностных эффектов, и не является препятствием для их описания. Правильный путь состоит либо в учете более высоких градиентных поправок, либо в решении уравнений Кона–Шема.

Остановимся коротко на эксперименте [110] по измерению $IP(R)$ щелочных металлов (см. также [108]). В печи, нагретой

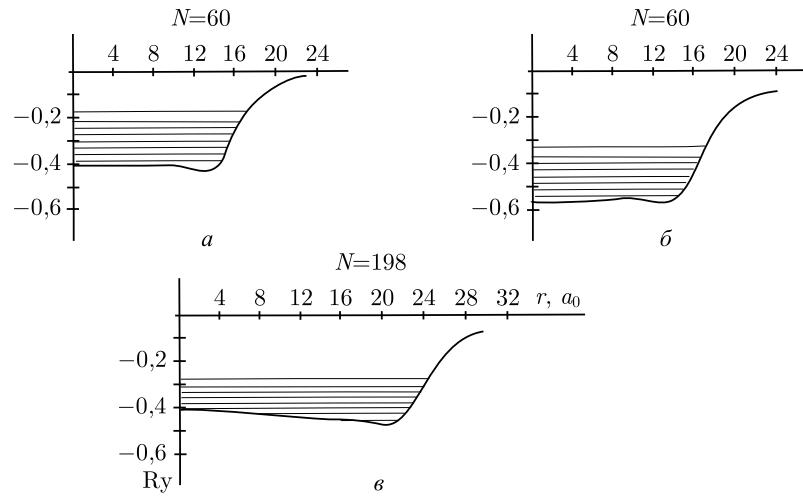


Рис. 5.2. Кон-шемовские вычисления спектра и потенциального поля в кластерах натрия [74]: а — Na_{60} , б — Na_{60}^+ , в — Na_{198}

до 800°C , помещался, например, натрий и нагнетался буферный газ (Ne, Ar, Xe), давление которого поддерживалось постоянным (1–2 атм.). В стенке печи имелось малое отверстие (сопло), соединяющее печь и камеру с гораздо более низким давлением газа (10^{-5} – 10^{-7} тор). Таким образом достигалось сверхзвуковое истечение паров натрия и буферного газа в камеру. Затем после фотоионизации, в процессе которой нейтральные комплексы Na_N теряли электроны и, в дальнейшем, уже положительно заряженные попадали в квадрупольный масс-анализатор, где одновременно измерялось отношение $M/(e\Delta N)$ и ток (M — масса кластера, $e\Delta N$ — его заряд). Для качественного сравнения теории с экспериментом можно допустить равенство плотностей вещества кластеров и массивного металла (хотя кластер сжат поверхностными силами). Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных зависимостей $IP(R)$ подтверждает в целом выводы для классического размерного эффекта¹⁾ (см. большую коллекцию измерений в [109]).

¹⁾ Размерные зависимости $IP(N)$ измерены для: K_N ($N < 40$), K_NLi ($N < 25$), K_NMg ($N < 25$), K_NZn ($N < 25$) в [128]; Al_N ($N < 70$) в [129]; Bi_N ($N < 60$) в [130].

Глава 6 ВЛИЯНИЕ СПОНТАННОГО СЖАТИЯ НА ЭНЕРГЕТИКУ КЛАСТЕРОВ

§ 1. Введение

Вопрос о самопроизвольной деформации металлических частиц ставится давно и является дискуссионным. Знак деформации зависит от чистоты поверхности и ее кривизны [7]. В предыдущих параграфах мы показали, что наличие положительной кривизны идеально чистой поверхности приводит к сжатию.

В обзоре [8] при детальном анализе экспериментальных измерений IP и EA (рис. 4.1) выделены значения α и β (см. определения (4.2)) для кластеров, содержащих до сотни атомов: $\alpha = 0,32, 0,44, 0,34$ и $0,45$ для K, Na, Ag и Al; $\beta = 0,548, 0,47$ и $0,72$ ($0,69$) для K, Al и Cu, соответственно. Принято считать, что экстраполяция зависимостей $IP(1/R)$ в $R \rightarrow \infty$ приводит к значениям W_0 для поликристаллических образцов при $T = 0$. Зависимость $IP(1/R)$ для Li_N не выдерживает такого тестирования, однако ее наклон характеризуется значением $\alpha = 0,41$. Приведенные данные не позволяют сделать какой-либо вывод о монотонности зависимостей $\alpha(r_s)$ и $\beta(r_s)$ (см. рис. 6.1), по крайней мере, для простых металлов, работа выхода W_0 и удельная поверхностная энергия σ_0 которых являются монотонными функциями r_s . С другой стороны, анализ экспериментальных условий приготовления кластеров указывает на то, что кластеры вероятнее всего находятся в жидком состоянии [8, 108]. Это означает, что упускается ряд эффектов, среди которых важную роль играют температурные зависимости $W_0(T)$, $\mu_1(T)$ в (4.4), а также спонтанная деформация кластеров.

§ 2. Аддитивный вклад в потенциал ионизации

Неоднократные попытки вычислить α для жестких и холодных кластеров в различных аппроксимациях модели НСЖ [67, 73, 84, 86–88] (см. рис. 6.1) также не дали однозначного

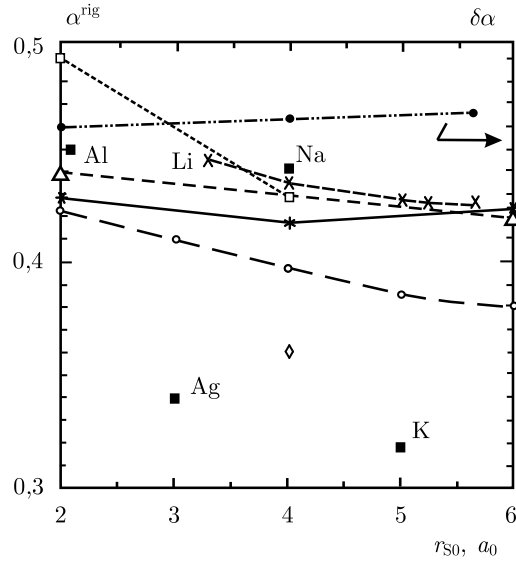


Рис. 6.1. Результаты расчетов $\alpha^{\text{rig}} = 1/2 - \mu_1^{\text{rig}}/e^2$ в различных моделях при $T = 0$: \square — [73], \diamond — [67], \times — [84], $*$ — [86], Δ — [87], \circ — [88]. Для сравнения приведены также величины $\delta\bar{\mu}_1$ (в виде $\delta\alpha = 1/2 - \delta\mu_1/e^2$), обусловленные самосжатием, рассчитанные по (6.7), для кластеров в модели СЖ (\bullet) [133], (\blacksquare) — экспериментальные значения α из [8]

ответа о зависимости $\alpha(r_s)$, хотя они едины в одном, а именно в диапазоне значений: $0,4 \lesssim \alpha(r_s) \lesssim 0,5$. Полученные нами теоремы оказались пригодными для оценки влияния самосжатия в жестких и холодных кластерах. Воспользуемся выражением (4.29). Удобно представить величины μ_1 и $\bar{\phi}_1$ в виде сумм

$$\mu_1 = \mu_1^{\text{rig}} + \delta\mu_1, \quad \bar{\phi}_1 = \bar{\phi}_1^{\text{rig}} + \delta\bar{\phi}_1, \quad (6.1)$$

первый член в правой части которых соответствует жесткому кластеру. Для такого кластера ($\bar{n}_1 = 0$) вторые слагаемые в (4.29) выпадают и

$$\mu_1^{\text{rig}} = e\bar{\phi}_1^{\text{rig}}. \quad (6.2)$$

Следовательно, рассчитанные ранее величины α^{rig} в [67, 73, 84, 86–88] можно интерпретировать как $1/2 - \bar{\phi}_1^{\text{rig}}/e$.

Результаты предыдущей главы указывают на то, что дно потенциала $\phi^{\text{rig}}(R) < 0$ сдвигается вверх по шкале энергий с уменьшением R , т.е. $\bar{\phi}_1^{\text{rig}} > 0$, так что, по крайней мере, $\alpha^{\text{rig}} < 1/2$. Теперь, определив величину $\delta\bar{\phi}_1$, а затем $\delta\mu_1$, мы получим аддитивный вклад в μ_1^{rig} .

Чтобы вычислить $\delta\bar{\phi}_1$ обратимся к (3.14). В самом общем случае, независимо от модели

$$\begin{aligned} \delta\bar{\phi}_1 &= \bar{\phi}_1 - \bar{\phi}_1^{\text{rig}} = \\ &= -4\pi e \int_{-\infty}^{\infty} dx x [n_{e1}(x) - n_{e1}^{\text{rig}}(x) - Zn_{i1}(x) + Zn_{i1}^{\text{rig}}(x)]. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Введем определения:

$$n(x) = n_0(x) + \frac{n_1(x)}{R}, \quad n_1(x) = n_1^{\text{rig}}(x) + \delta n_1(x).$$

Величина $\delta\bar{\phi}_1$ в (6.1) может быть найдена из значения полного электростатического потенциала в центре кластера $\bar{\phi}(R)$ в ряд по малому параметру $\delta\bar{\phi}_1/R$, при условии малости третьего члена по сравнению со вторым:

$$\bar{\phi}(R) = \bar{\phi}_0 + \frac{\bar{\phi}_1^{\text{rig}}}{R} + \frac{\delta\bar{\phi}_1}{R} \simeq \bar{\phi}_0 + \frac{\bar{\phi}_1^{\text{rig}}}{R} + \left. \frac{d\bar{\phi}}{d\bar{n}} \right|_{\bar{n}=\bar{n}^{\text{rig}}} \times \frac{\bar{n}_1}{R}. \quad (6.4)$$

Далее полагая, что

$$\left. \frac{d\bar{\phi}}{d\bar{n}} \right|_{\bar{n}=\bar{n}^{\text{rig}}} = \frac{d\bar{\phi}_0}{d\bar{n}_0} + O\left(\frac{1}{R}\right), \quad (6.5)$$

окончательно получаем

$$\frac{\delta\bar{\phi}_1}{R} = \bar{\phi}'_0 \frac{\bar{n}_1}{R}, \quad (6.6)$$

где $\bar{\phi}'_0 \equiv d\bar{\phi}_0/d\bar{n}_0$. Тогда выражение (4.29), учитывая (4.25) и (6.6), удобно переписать в виде

$$\delta\mu_1 = \frac{2\sigma_0}{\bar{n}_0} \left[1 + \frac{\bar{n}_0^2 (\bar{\mathcal{E}}'_{J0} + e\bar{\phi}'_0)}{B_0} \right]. \quad (6.7)$$

Таким способом задача нахождения размерного вклада от самосжатия сводится к плоскому случаю, тем самым предельно упрощая исследование температурной зависимости каждого из слагаемых в IP и EA (4.2)–(4.4).

Следует отметить, что модель НСЖ приводит к отрицательным значениям как σ_0 , при $r_s < 2 a_0$, так и B_0 , при $r_s > 6 a_0$, поэтому непосредственное применение формулы (6.7) для расчетов может привести к ошибкам.

В рамках модели СЖ были выполнены кон-шемовские вычисления влияния самосжатия на электронный химический потенциал в зависимости от температуры [133]. Вначале вычис-

лены температурные зависимости работы выхода электронов. В табл. 6.1 приведены полученные результаты для W_0 при $T = 0$, $T_m/2$ и T_m (T_m — температура плавления). В действи-

Таблица 6.1. Температурная зависимость работы выхода в модели СЖ, $r_s = r_{s0}[1 + \lambda(T - T_1)]$, λ — линейный коэффициент термического расширения, * обозначены величины при температуре плавления T_m [133]

Металл	r_{s0} [a_0]	T_1 [K]	λ [K^{-1}]	T [K]	W_0 [эВ]
Al	2,07	300	24×10^{-6}	0	4,276
	2,055			466,5	4,259
	2,078			933*	4,241
	2,101				
Na	3,99	293	$7,2 \times 10^{-5}$	0	2,983
	3,906			186	2,949
	3,959			371*	2,924
	4,012				
Cs	5,63	92	$9,7 \times 10^{-5}$	0	2,264
	5,580			150,5	2,241
	5,662			301*	2,212
	5,744				

тельности, рассчитывалась зависимость $W_0(r_{s0})$, а величина r_{s0} предполагалась линейно зависящей от температуры. Как следует из табл. 6.1 температурный градиент $W_0(T)$ для Na и Cs имеет отрицательный, а для Al положительный знак. Возможность такого поведения $W_0(T)$ не исключена (эксперименты [56] подтверждают наличие подобных зависимостей для твердых металлов).

На следующем этапе методом Кона–Шема были вычислены также различные компоненты формулы (6.7) (см. табл. 6.2). Одновременно вычислены величины σ_0 и B_0 , которые хорошо согласуются с экспериментальными данными в отличие от результатов полученных в предыдущем параграфе для модели НСЖ в градиентном приближении. На рис. 6.1 приведены расчетные значения $\delta\mu_1$ ¹⁾.

¹⁾ Для жесткого кластера размерные эффекты детально исследовались в [132–134].

Таблица 6.2. Данные вычислений различных компонент для $\delta\mu_1$ в (6.7) (атомные единицы) [133]. 1 эВ = $3,675 \times 10^{-2}$ ат. ед., 1 эрг/см² = $6,42 \times 10^{-7}$ ат. ед., 1 Мбар = $3,41 \times 10^{-3}$ ат. ед.

	r_{s0}	T [K]	$(2\sigma_0/\bar{n}_0)$ $\times 10^2$	$\bar{\epsilon}'_{j0}$	$-e\bar{\phi}'_0$	B_0 $\times 10^4$	$\delta\mu_1$ $\times 10^2$
Al	2,055	0	4,3789	3,3961	4,0550	57,210	3,997
	2,070	300	4,4152	3,3977	4,0836	53,608	4,006
	2,078	466,5	4,4349	3,3984	4,0995	51,718	4,010
	2,101	933*	4,4889	3,3999	4,1441	46,806	4,017
Na	3,906	0	5,8671	0,8487	7,5970	2,978	3,733
	3,959	186	5,8717	0,6906	7,6953	2,635	3,562
	3,990	293	5,8739	0,5975	7,5536	2,458	3,526
	4,012	371*	5,8754	0,5286	7,7918	2,337	3,382
Cs	5,580	0	5,7718	-6,4471	10,6341	0,730	3,223
	5,630	92	5,7646	-6,7421	10,0111	0,674	3,200
	5,662	150,5	5,7600	-6,9319	10,7677	0,640	3,006
	5,744	301*	5,7478	-7,4288	10,9020	0,562	2,776

Температурные зависимости,

$$IP(R, T) = W_0(T) + \left(\frac{e^2}{2} - \mu_1^{\text{rig}} - \delta\mu_1 \right) \frac{1}{R},$$

хотя и являются слабыми, но, например, для Al зависимость $W_0(T)$ имеет тенденцию компенсировать величину $\delta\mu_1/R$, полученную при $T = 0$. Значения $\delta\mu_1$ в модели СЖ почти одинаковы для Al, Na и Cs. Причина заключается в том, что изменение величины $2\sigma_0/\bar{n}_0$ с ростом r_{s0} компенсируется ростом по абсолютной величине второго члена в квадратной скобке в (6.7). Как оказалось, роль самосжатия гораздо более значительна, чем в расчетах работы [96]: $\delta\mu_1 = +0,0296, -0,0027, -0,0019$ а. е. для Al, Na, Cs¹⁾. В целом эффект самосжатия приводит к уменьшению потенциала ионизации, $\alpha < \alpha^{\text{rig}}$. Данная теория температурной зависимости потенциала ионизации подтверждается недавним экспериментом [135]. Влияние температуры на потенциал ионизации исследовалось также в работах [136–138], а в работе Бенемана с сотрудниками [139] исследована временная зависимость IP .

¹⁾ В работе [96] исследовалось влияние самосжатия малых кластеров с $N < 20$, главным образом, на их объемный модуль сжатия.

§ 3. Поляризуемость и плазменная частота кластеров

Рассмотрим сферический кластер в слабом электрическом поле \mathbf{E}_{el} [97]. Предположим, что ионное распределение кластера не возмущается внешним электрическим полем, а электронное — от этого предположения свободно. Энергия кластера может быть записана как

$$E = E^0 + E_{\text{ext}}, \quad (6.8)$$

где E^0 представляет собой обычный энергетический функционал (например в виде (2.1), (2.9)–(2.11), (2.15), (5.3)), но, в котором фигурирует возмущенное полем распределение электронов. Его можно представить в виде

$$n(\mathbf{r}) = n^0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}), \quad (6.9)$$

где $n^0(\mathbf{r})$ — распределение в отсутствии поля, $\delta n(\mathbf{r})$ — возмущение полем концентрации электронов,

$$\int d^3r \delta n(\mathbf{r}) = 0. \quad (6.10)$$

Второе слагаемое в (6.8) определяет электростатическое взаимодействие положительных и отрицательных зарядов с внешним полем:

$$E_{\text{ext}} = e \int d^3r [n(\mathbf{r}) - n(r)\theta(r - R)](\mathbf{E}_{\text{el}} \cdot \mathbf{r}), \quad (6.11)$$

$\theta(r - R)$ — единичная ступенчатая функция. Поле \mathbf{E}_{el} направлено по оси z .

Разложим полную энергию в ряд по степеням малых $\delta n(\mathbf{r})$. В линейном по полю приближении

$$\delta n(r, \vartheta) = f(r)|\mathbf{E}_{\text{el}}| \cos \vartheta, \quad (6.12)$$

где $f(r)$ — некая сферически симметричная функция, которая подлжит определению¹⁾, угол $\vartheta = \mathbf{E}_{\text{el}} \cdot \mathbf{r}$. Первый порядок разложения,

$$\int d^3r \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{n=n^0} \delta n(\mathbf{r}),$$

зачуляется в силу условия нормировки (6.10), так как

$$\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (\text{константа}).$$

¹⁾ Классическое электронное распределение $f_{\text{el}}(r) = 3\delta(r - R)/4\pi$ описывается дираковской функцией $\delta(r - R)$ и означает абсолютное экранирование внешнего поля в сфере. Наведенная плотность заряда при этом сосредотачивается в бесконечно тонком слое.

Изменение энергии из-за наличия поля равно

$$\Delta E = \Delta E_t + \Delta E_{\text{xc}} + \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + e \int d^3r \delta n(\mathbf{r})(\mathbf{E}_{\text{el}} \cdot \mathbf{r}), \quad (6.13)$$

где первые три слагаемых представляют второй порядок разложения.

Искомую функцию $f(r)$ можно найти, либо решая соответствующее уравнение Эйлера–Лагранжа, либо подбирая пробную функцию с вариационными параметрами. Полный электростатический потенциал, создаваемый совместно приложенным полем и $\delta n(\mathbf{r})$, имеет вид

$$V(r, \vartheta) = -re|\mathbf{E}_{\text{el}}| \cos \vartheta + v(r)|\mathbf{E}_{\text{el}}| \cos \vartheta, \quad (6.14)$$

$$v(r) = -e \frac{4\pi}{3} \left[\frac{1}{r^2} \int_0^r dr' f(r')(r')^3 + r \int_r^\infty dr' f(r') \right]$$

и определяется интегрированием уравнения Пуассона. Теперь полное поле равно

$$\mathbf{E}(r, \vartheta) = -\nabla V(r, \vartheta)/e,$$

оно линейно по внешнему полю \mathbf{E}_{el} и не содержит полей, обусловленных невозмущенными профилями электронов и ионов кластера.

Электронная поляризуемость α_s определяет дипольный момент кластера $\mathbf{p} = \alpha_s \mathbf{E}_{\text{el}}$ и его поляризационную энергию $\Delta E = -\alpha_s |\mathbf{E}_{\text{el}}|^2/2$. Это дает

$$\alpha_s = -\frac{e}{|\mathbf{E}_{\text{el}}|} \int d^3r \delta n(r, \vartheta) r \cos \vartheta = -e \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty dr r^3 f(r) \equiv R_{\text{eff}}^3, \quad (6.15)$$

где вводится полезная величина эффективного радиуса кластера, $R_{\text{eff}} = \alpha_s^{1/3}$.

Применяя теорию Снайдера и Сорбелло [97] к жестким кластерам радиусом $R^{\text{rig}} = r_{s0} N^{1/3}$, величину $\alpha_s \equiv R_{\text{eff}}^3$ можно записать как

$$\alpha_s^{\text{rig}} = (R^{\text{rig}} + \delta_s)^3, \quad (6.16)$$

где $\delta_s = z_0 + O(1/R)$ в пределе $R \rightarrow \infty$ совпадает с z_0 — координатой «центра тяжести» (отсчитывается от поверхности), индуцированного внешним полем заряда в случае плоской поверхности (нулевой кривизны). С учетом самосжатия (разницы

между r_s и r_{s0}) и определения $R = r_s N^{1/3}$, выражение (6.16) можно переписать в виде

$$\alpha_s(N) = Nr_{s0}^3 \left(1 + \frac{\Delta}{N^{1/3}} \right), \quad (6.17)$$

где

$$\Delta = \left(3z_0 - \frac{2\sigma_0}{B_0} \right) \frac{1}{r_{s0}}.$$

Здесь Nr_{s0}^3 — классическая поляризуемость жесткой сферы, содержащей N электронов. Самосогласованные вычисления для плоских поверхностей Al, Na и K, выполненные в модели стабильного желе [133], дают значения $z_0 = 1,01, 1,27$ и $1,44 a_0$. Используя эти данные можно видеть, что сжатие заметно ослабляет поляризуемость, так как $\Delta = 0,94, 0,73$ и $0,66$, соответственно для этих металлов. К сожалению, α_s измерены только для малых кластеров (см., например, [140]). Квазиклассическая зависимость $\alpha_s(N)$ (6.17) лишь качественно согласуется с измеренной для первых магических чисел [8], хотя и очень близка к вычислениям Экардта [141], Стампфли и Бенемана [142] без учета квантовых осцилляций¹⁾. Статическая поляризуемость нейтральных и заряженных малых кластеров вычислялась в работе [98].

В экспериментах хорошо установлен инфракрасный сдвиг поверхностных плазменных частот металлических кластеров с уменьшением N [99]. Следуя Лушникову с сотрудниками [105] частота поверхностного плазмона сферического кластера в дипольном приближении равна

$$\omega_r = \sqrt{\frac{e^2 N}{m \alpha_s}}. \quad (6.18)$$

Используя в этом выражении размерную зависимость поляризуемости (6.17), можно получить поправку к классической частоте в теории Ми [143] $\omega_r/\omega_{\text{Mie}} = 1 - \Delta/(2N^{1/3})$, где $\omega_{\text{Mie}} = \omega_p/\sqrt{3}$, а ω_p — частота объемного плазмона.

Протестируем (6.18) экспериментальными измерениями [103, 104] энергии плазменных колебаний в ионах K_N^+ ($N = 500, 900$) и Li_N^+ ($N \leq 1500$)²⁾. Значения $\hbar\omega_r$ для нейтральных K_N , равны 2,155, 2,170 эВ и согласуются с измеренными: 2,030, 2,050 эВ. Для того чтобы оценить размерный ход частот, на рис. 6.2 наибольшие из значений частот для K_N^+ и Li_N^+ «приши-

¹⁾ Для $Al_{N < 61}$ экспериментальная зависимость $\alpha_s(N)$ немонотонная и определенно можно говорить об уменьшении α_s с ростом N лишь вблизи $N = 60$.

²⁾ В таких сравнительно больших кластерах электрострикцией вполне можно пренебречь.

ты» к расчетной зависимости (6.18). Однако ошибка измерений $\pm 0,05$ эВ, а также игнорирование температуры кластеров (для Li это примерно 600 К $\sim 0,06$ эВ) не позволяют оценить роль самосжатия в (6.18).

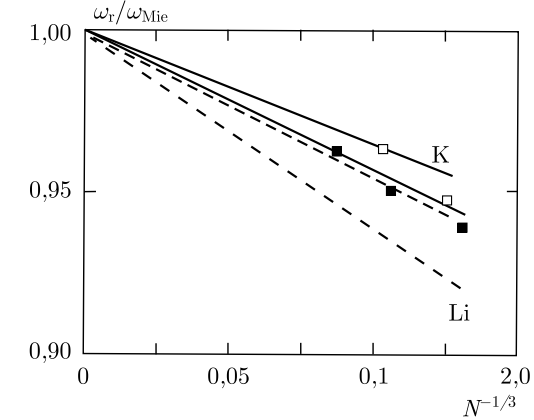


Рис. 6.2. Результаты оценок плазменной частоты (6.18) для сжимаемых (сплошная линия) и несжимаемых (штриховая линия) K_N и Li_N кластеров, ω_{Mie} — частота поверхностного плазмона в теории Ми [132, 133]. Точки — эксперимент [103, 104]

Следует отметить, что при измерениях поляризуемости и плазменных частот кластеров температурные эффекты наблюдаются непосредственно: первая из них уменьшается, а вторая сдвигается в инфракрасную область у более «горячих» многоатомных агрегатов [144, 145]. Температура плавления кластеров также является размернозависящей, и это отчетливо фиксируется приборами [145, 146]. Несомненно актуальной задачей является изучение температурных эффектов у жидких кластеров¹⁾.

В качестве причин расхождения теоретических и измеряемых значений IP и EA можно также назвать изменение формы кластеров при их зарядении (зарядовая несферичность) [90, 100, 101]. Зарядовая несферичность может привести к деформации кластера. Исследованию влияния деформаций и механических напряжений на электрофизические свойства металлов и малых частиц посвящен следующий раздел книги.

¹⁾ Некоторые из них рассмотрены в главах 12 и 13, где следует обратить внимание на значительную температурную зависимость работы выхода и потенциала ионизации.

Глава 7

ТЕНЗОЭМИССИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МЕТАЛЛАХ И ЧАСТИЦАХ

§ 1. Введение

В ультрадисперсных системах, таких, как диспергированные или островковые пленки, при взаимодействии кластерных и электронных пучков, возможны процессы, приводящие к разрушению (дроблению) металлических частиц. В процессе установления механического или термодинамического равновесия в таких средах, еще до окончания релаксационных процессов частицы находятся в напряженном состоянии, которое определяет их эмиссионные свойства. Когда механические напряжения в частице превышают ее предел прочности, она начинает дробиться¹⁾. Такое дробление может возникнуть и в процессах их взаимного заряжения, например, в плазме с КДФ, пылевой плазме или тонких пленках [21, 149, 150]. Другой наглядный пример — кулоновская неустойчивость заряженных кластеров Pb [151], Au [152, 153], Ag [154], Na [155, 156], Au и Ag [157].

К настоящему времени накопился определенный объем экспериментальных исследований зависимости работы выхода W от деформации. Следует отметить, что ее изучение имеет важные технические приложения. Например, по этой зависимости можно судить о параметрах напряженного состояния металла: величине остаточных механических напряжений, дислокационной структуре и пр. Также химическая активность поверхности чувствительна к ее деформации. Активность определяется величиной поверхностной энергии или стресса, поэтому построение теории этих величин представляет собой первостепенную важность для моделирования адсорбции и десорбции.

Работа выхода электрона сильно зависит от состояния поверхности, а точнее от электронного строения приповерхностных

слоев атомов, фактически осуществляющих эмиссию электронов. Это подтверждают многочисленные эмпирические и полуэмпирические зависимости между работой выхода и физико-химическими свойствами твердого тела [56]. Многочисленные исследования поверхности тем не менее не позволяют ответить на вопрос о характере влияния механических напряжений на работу выхода. Для объяснений анизотропной полевой или термоэлектронной эмиссии вводится даже такое понятие, как *локальная работа выхода* [158, 159].

Ранние экспериментальные исследования силы, действующей на электрон или позитрон, находящийся внутри металлической трубы в гравитационном поле Земли [160, 161], поставили вопрос о влиянии деформации металла на работу выхода электрона. Прямые измерения, основанные на методе Кельвина, показали уменьшение/увеличение контактной разности потенциалов ($\Delta\varphi$) растянутых/сжатых металлических образцов [162–167]. В работе [168] (см. также обсуждение ранних экспериментов в работе Харрисона [169]) металлический крестообразный ротор вращался так, что ускорения концов ротора достигало $10g$. За счет центробежной силы металлический ротор неоднородно деформировался по длине и поэтому возникала контактная разность потенциалов между осью ротора и его краями. В работе [170] было отмечено изменение эмиссионных свойств диспергированной металлической пленки при ее изгибной деформации. В работе [163] методом динамического конденсатора измерялось изменение W (как изменение $\Delta\varphi$!) в образцах Al, Cu, Au, латуни и стали при их растяжении и сжатии. Во всех случаях в области упругих деформаций «работа выхода» уменьшалась при сжатии и росла при растяжении примерно на 10^{-4} – 10^{-5} эВ/МПа. Объяснялось это изменением уровня Ферми электронов вследствие изменения объема металла. На наш взгляд это объяснение является совершенно устаревшим.

В работах [164–167] проведены прямые измерения $\Delta\varphi$ в процессе одноосной деформации (u_{xx}) плоских алюминиевых и никелевых образцов. Работа выхода,

$$\Delta W_{\text{Kel}} \equiv W(u_{xx}) - W(0) = -e\Delta\varphi(u_{xx}), \quad (7.1)$$

подсчитывалась (как это принято в методе Кельвина) по отношению к известному из литературы значению работы выхода для недеформированного Au — эталона с относительной погрешностью измерения $\Delta\varphi$ в 0,03%. В ходе экспериментов измерение деформации u_{xx} и $\Delta\varphi$ осуществлялось одновременно.

¹⁾ Проблема определения механических характеристик и поверхностной энергии нанокристаллов рассматривалась в работах [147, 148].

На рис. 7.1 представлены данные, иллюстрирующие влияние активного растяжения образцов на работу выхода электронов. Зависимость механического напряжения от деформации $\Pi(u_{xx})$ при этом носит обычный характер. Для упругодеформированных

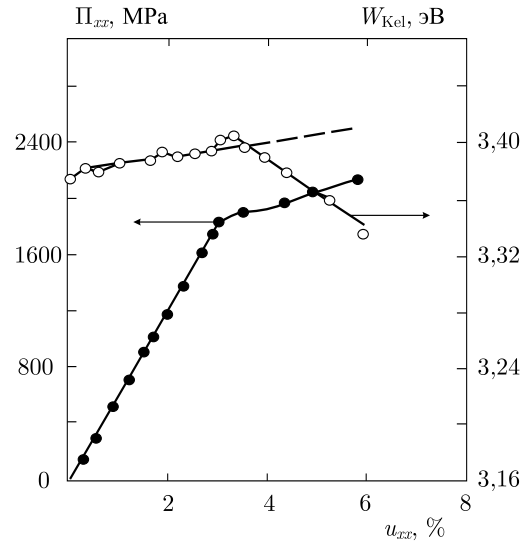


Рис. 7.1. Зависимость механического напряжения $\Pi_{xx}(u_{xx})$ и работы выхода электронов $W_{Kel}(u_{xx})$, определенной по (7.1), для Al [164, 167]

образцов характерны немонотонные зависимости с тенденцией к росту $W_{Kel}(u_{xx})$. Эти осцилляции, вероятно, связаны с неоднородностью деформирования в микрообъемах металла. После перехода в область неупругих деформаций ($u_{xx} \approx 3\%$ для Al и $u_{xx} \approx 1\%$ для Ni) работа выхода при активном растяжении начинает уменьшаться в соответствии с (7.1), как это ранее и наблюдалось [163]. При активном продвижении в пластическую область поверхность является источником вакансий, действуя как «вакансионный насос»¹⁾. Воздействие деформации на величину контактной разности потенциалов наблюдалось для поверхности с неоднородным распределением механических напряжений [175]. Влияние упругой деформации на работу выхода электронов было предложено назвать тензоэмиссионным эффектом [164]. Влияние всесторонней и аксиальной упругой и пластической деформаций на образцах Al и Cu исследовано

¹⁾ Дефекты и их влияние на работу выхода исследовались в работах [172–174].

с помощью СТМ [176, 177]: контактная разность потенциалов увеличивалась/уменьшалась с расширением/сжатием решетки в упругой области деформаций (рис. 7.2). Эти эксперименты хорошо согласуются с измерениями авторов работ [162–167].

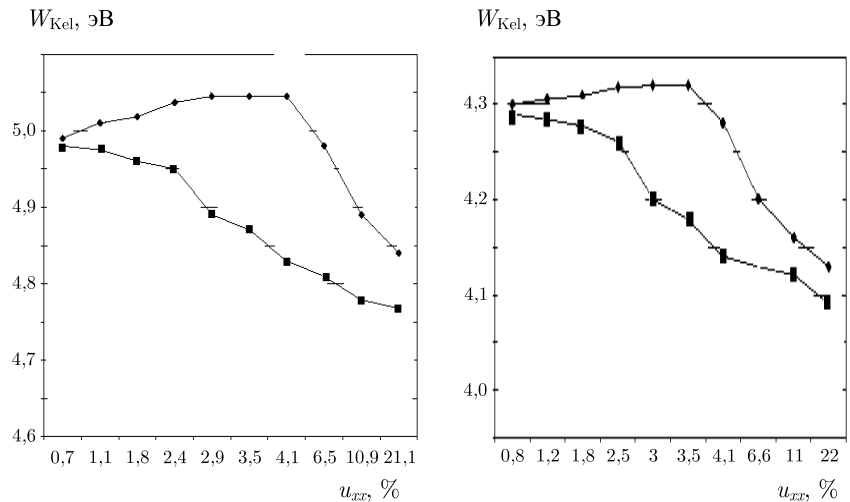


Рис. 7.2. Зависимость работы выхода электронов $W_{Kel}(u_{xx})$, определенной по (7.1), для Cu (а) и Al (б) [176, 177]. Верхние кривые соответствуют растяжению, нижние — сжатию

Неожиданные, на первый взгляд, результаты подразумевают соответствующее увеличение/уменьшение величины работы выхода при одноосном растяжении/сжатии металлического образца, вследствие традиционного определения (7.1) для метода Кельвина. С другой стороны работа выхода при уменьшении концентрации электронов в объеме металла должна уменьшаться, как это наблюдается при переходе от Na к Cs в группе щелочных металлов (см. рис. 2.1). Это указывает на неразвитость процедуры квантификации, т. е. когда не ясно, что и как мерить.

Следовательно, эксперименты требуют от микроскопической теории ответа на два важных вопроса.

1. Соответствует ли изменение $\Delta\varphi$ изменению работы выхода?

2. Какой знак будут иметь деформационные градиенты поверхностной энергии и работы выхода для металлического образца, растянутого или сжатого вдоль некоторого направления?

Первый вопрос связан с нарушением локальной электронной нейтральности в металле, вследствие чего геометрическая поверхность металлического образца не является эквипотенциальной.

Второй вопрос касается общего положения теории упругости: изменение общей энергии твердого тела пропорционально квадрату относительной деформации. Следовательно, энергия должна возрастать независимо от знака деформации. С другой стороны, экспериментально было обнаружено, что одноосная упругая деформация металлического образца *в среднем* приводит к *линейному* изменению величины $\Delta\varphi$ [164, 167]. Поэтому, классическая теория упругости не всегда дает правильные результаты, по крайней мере, для дифференциальных характеристик поверхности. Поставленные вопросы важны и в том случае, когда определяется поверхностное натяжение (или поверхностный стресс) макроскопических образцов [178, 179] и малых частиц [7, 113, 180].

Измерения величины производной от поверхностного натяжения твердого тела по электрической переменной (так называемой «эстанс» [181]) косвенно указывает на малое отличие поверхностного стресса от поверхностной энергии. Тем не менее, различные расчеты [52, 182, 183], в том числе и из первых принципов [63], демонстрируют существенное различие между этими двумя величинами. В качестве простого способа оценки этого различия проведем сравнение энергии когезии \mathcal{E}_{coh} и энергии образования вакансии \mathcal{E}_{vac} [59].

Энергия когезии («работа выхода» атома) и энергия образования вакансии дают, соответственно, величины необратимой и обратимой работы, которая требуется для образования новой сферической поверхности того же радиуса r_0 , что и ячейка Вигнера–Зейтца. Согласно [184],

$$\mathcal{E}_{\text{coh}} \approx 4\pi r_0^2 \sigma_0 \left(1 + \frac{\delta}{r_0}\right),$$

где σ_0 — удельная поверхностная энергия плоской поверхности, δ/r_0 — размерная поправка к ней для поверхности положительной кривизны $1/r_0$. Согласно [185], обратимая работа по образованию вакансии может быть определена как работа, требуемая для «выдувания» маленького пузырька (см. также § 3 главы 12):

$$\mathcal{E}_{\text{vac}} \approx 4\pi r_0^2 \tau_0 \left(1 - \frac{\delta}{r_0}\right).$$

τ_0 — стресс плоской поверхности [53, 54]. Комбинируя эти выражения, получаем

$$\tau_0 \approx \sigma_0 \frac{1 + \delta/r_0}{1 - \delta/r_0} \frac{\mathcal{E}_{\text{vac}}}{\mathcal{E}_{\text{coh}}}.$$

Вычисления по методу Кона–Шема в [70, 127] дают $\delta/r_0 \simeq 0,40$ и $0,52$ для Na и Al¹⁾, а отношение экспериментальных значений $\mathcal{E}_{\text{vac}}/\mathcal{E}_{\text{coh}}$ приблизительно равно $1/2$ и $1/3$, соответственно. Отсюда следует, что τ_0 примерно равно или несколько меньше, чем σ_0 .

Модель НСЖ не может дать адекватной трактовки полученных экспериментальных результатов, так как в ней работа выхода зависит только от концентраций электронов, а она уменьшается или, по крайней мере, остается постоянной при упругом растяжении образца. Экспериментальные данные и многочисленные модельные представления поверхности недеформированных полубесконечных кристаллов приводят к заключению: для менее плотно упакованных граней работа выхода больше. Эти результаты позволили положить в основу дальнейшего анализа идею о возникновении выделенного направления в случае упругой деформации, что эквивалентно созданию искусственной анизотропии в образце. При этом изменяется плотность упаковки атомных плоскостей, расстояние между ними и концентрация электронного газа. Следовательно, необходимо использовать более сложную модель, с одной стороны, учитывающую дискретность и структуру кристаллической решетки, а с другой, обладающую достаточной простотой по типу желеобразных моделей [187, 188].

Для этих целей в работах [59, 60, 189] модернизирована модель стабильного желе для вычисления поверхностной энергии, стресса и работы выхода упруго деформированного ограниченного металлического образца.

В §§ 2–4 данной главы в рамках модифицированной модели стабилизированного желе рассмотрено влияние внешнего напряжения на поверхностные свойства ограниченных монокристаллов. Получены уравнения, выражающие зависимость стабилизационной энергии деформированной ячейки Вигнера–Зейтца от значения электронной плотности в глубине металла и заданной деформации. Приведены результаты расчета поверхностного стресса и работы выхода Al, Ni, Cu, Au и Ti в самосогласованной схеме Кона–Шема. Рассмотрена проблема анизотропии работы выхода для ограниченных кулоновских систем. Дано объяснение результатов независимых экспериментов по измерению контактной разности потенциалов для напряженной металлической поверхности.

¹⁾ Эти значения хорошо согласуются со значением $\delta/r_0 = 1/2$, полученным в [185] на основе полуэмпирического правила Френкеля–Ленгмюра [186].

§ 2. Об «анизотропии» работы выхода

Важно заметить, что во всех экспериментах мы имеем дело с *конечными* образцами. Широко распространена точка зрения: химический потенциал электронов в кристалле металла зависит от индексов кристаллографической грани, т. е. имеет «тензорный» характер. Однако, если у изолированного кристалла грани неэквивалентны, то между ними возникает разность потенциалов, которая приводит к перетеканию электронов с одной грани на другую [190]. Вследствие этого вблизи кристалла возникает макроскопическое неоднородное поле. Поэтому на расстояниях, намного меньших размеров монокристалла, вблизи каждой грани эмиссия электронов зависит от координатного профиля поверхностного потенциала, а не от работы выхода. Мы обращаем внимание читателя на тот факт, что работа выхода, как и потенциал ионизации (5.14), является характеристикой всего образца в целом и никаким «тензорным» характером обладать не может в силу определения, данного Бардиным, как разности между энергией Ферми и вакуумным уровнем энергии. Эта разность энергий не зависит ни от координаты, ни от направления и вполне иллюстрируется определениями (5.14) и (5.15). Образец произвольной формы можно построить с помощью элементарных актов нуклеации, добавляя отдельные атомы один за другим. Ионизации на каждой стадии нуклеации соответствует IP одного атома, димера, тримера и т. д., а для чрезвычайно большого образца с большой электрической емкостью — работа выхода.

Описание деформации поверхности. Представим себе гипотетический кристалл, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда (см. рис. 7.3). Предположим, что в недеформированном состоянии все его грани эквивалентны. При одноосной деформации четыре его боковые грани остаются всегда эквивалентными друг другу, но становятся неэквивалентными двум торцам (или основаниям). Условие электронейтральности для образца, который растянут или сжат вдоль оси x , может быть записано в виде

$$\int dx \int dy \int dz [n(x, y, z) - Z\rho(x, y, z)] = 0; \quad (7.2)$$

$-en(\mathbf{r})$ — пространственное распределение электронного заряда. Распределение ионов моделируется ступенчатой функцией,

$$\rho(\mathbf{r}) = \bar{\rho}\theta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

где \mathbf{r}' — радиус-вектор точек поверхности, $\bar{\rho} = \bar{n}/Z$ и Z — валентность.

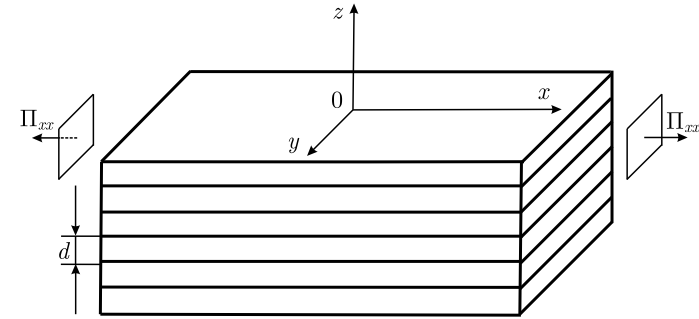


Рис. 7.3. Качественная схема деформации образца

По определению [52], работа выхода электронов из грани полубесконечного кристалла определяется (см. (4.13) при $x \rightarrow -\infty$):

$$W_{\text{face}} = -e\bar{\phi} - \frac{d}{d\bar{n}} (\bar{n}\mathcal{E}_J) - \langle \delta v \rangle_{\text{face}}, \quad (7.3)$$

Первые два члена в (7.3) являются функциями только \bar{n} и Z . Последний член, представляющий разность $\delta v(\mathbf{r})$ между псевдопотенциалом ионной решетки и электростатическим потенциалом положительного фона, усредненным по ячейке Вигнера–Зейтца, позволяет провести различие между гранями кристалла.

Для деформированного металла будем подразумевать *эквивалентность* y - и z -направлений, а также однородную анизотропию вдоль оси x . При этом создается иллюзия того, что значение работы выхода из ограниченного образца будет различным для x - и z -направлений. Это заключение неверно. Оно связано с широко распространенной точкой зрения (см. [191]): «анизотропия» работы выхода вызывается различной электронной плотностью на разных гранях кристалла. Однако, работа выхода электронов (скалярная величина) определяется разностью уровней энергии стационарных состояний, поэтому не может зависеть от направления в пространстве и является константой для данного металлического образца. С точки зрения ограниченности образца выводы, сделанные Смолуховским [191], Лэнгом и Коном [49], являются правильными только для того образца, все грани которого одинаково упакованы. Например, для кристалла кубической симметрии образец должен иметь форму параллелепипеда, а грани — одинаковые индексы Миллера¹⁾.

¹⁾ В общем случае, значение работы выхода зависит от ориентации всех участков поверхности. Частный случай отличного от нуля квадрупольного момента элементарной ячейки рассматривался в работе [193].

Деликатность задачи заключается в применении хорошо и привычно определенных величин для безграничных плоских поверхностей с различной атомной упаковкой (например, выражения (7.3)) к конечным телам. Таким образом, «воображаемая» разность значений работы выхода $W_x - W_z$ вдоль направления осей x и z , найденная при помощи соотношения (7.3), должна быть равна нулю, как следствие одинакового отсчета энергий для всех участков поверхности. Это приводит к неравенству

$$e\bar{\phi}_x - e\bar{\phi}_z = -\langle \delta v \rangle_x + \langle \delta v \rangle_z \neq 0, \quad (7.4)$$

в котором значения электростатических потенциалов в глубине металла $\bar{\phi}_x$ и $\bar{\phi}_z$ рассматриваются так, как если бы они относились к двум *разным* полубесконечным кристаллам. Это драматическое неравенство не позволяет определить однозначно и привычным способом работу выхода для ограниченного макроскопического образца вследствие того, что поверхностный электростатический барьер «выглядит» разным для различных направлений.

С целью дальнейшего анализа представим распределение электронной плотности конечного образца и значение электростатического потенциала в глубине в виде сумм:

$$n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}), \quad (7.5)$$

$$\bar{\phi} = \bar{\phi}_0 + \delta\bar{\phi}, \quad (7.6)$$

где $n_0(\mathbf{r})$ и $\bar{\phi}_0$ — это величины, относящиеся к полубесконечному образцу. «Избыточная» концентрация $\delta n(\mathbf{r})$ появляется из-за перетекания электронов с одной стороны кристалла на другую и отличается от нуля только в приповерхностном слое. Тогда условие (7.2), записанное для каждого направления, с учетом (7.5) распадается на тривиальные,

$$2A_x \int_{-\infty}^{+\infty} dx [n_0(x) - Z\rho(x)] = 0, \quad 2A_y \int_{-\infty}^{+\infty} dy [n_0(y) - Z\rho(y)] = 0, \quad (7.7)$$

$$2A_z \int_{-\infty}^{+\infty} dz [n_0(z) - Z\rho(z)] = 0,$$

и «перекрестное» условие:

$$2A_x \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta n(\mathbf{r}) + 2A_y \int_{-\infty}^{+\infty} dy \delta n(\mathbf{r}) + 2A_z \int_{-\infty}^{+\infty} dz \delta n(\mathbf{r}) = 0, \quad (7.8)$$

где A_x, A_y, A_z — площади граней макроскопического образца, $A_y = A_z$. Добавочный заряд $\delta n(\mathbf{r})$ на каждой грани пропорциона-

лен ее площади. Для простоты предположим постоянство $\delta n(\mathbf{r})$ на каждой из сторон. Сразу же из (7.8) следует соотношение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz \delta n(\mathbf{r}) \simeq -\frac{2A_x}{4A_z} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta n(\mathbf{r}), \quad (7.9)$$

которое означает, что заряды на боковых сторонах образца и его торцах имеют противоположный знак. В целом же образец остается электронейтральным. Соответствующие изменения x - и z -компонент электростатического потенциала следуют из уравнения Пуассона и имеют вид идентичный для всех граней. Например, для торцов

$$\delta\bar{\phi}_x = -4\pi e \int_{-\infty}^{+\infty} dx x \delta n(\mathbf{r}) = -C_x x_0, \quad (7.10)$$

где x_0 — координата (отсчитывается от поверхности) положения центра тяжести *самоиндуцированного* заряда $e\delta n(\mathbf{r})$, C_x — константа. Это позволяет говорить о появлении дополнительного трехмерного поверхностного дипольного барьера вокруг всех границ ¹⁾. Упростить ситуацию может неравенство

$$A_x \ll A_z, A_y, \quad (7.11)$$

благодаря которому (см. (7.9)), имеем для весовых коэффициентов соотношение $|C_x/C_z| \propto A_z/A_x$ и для потенциалов $|\delta\bar{\phi}_y| = |\delta\bar{\phi}_z| \ll |\delta\bar{\phi}_x|$. В этом случае, используя (7.6), уравнение (7.4) может быть переписано как

$$e\delta\bar{\phi}_x \approx \langle \delta v \rangle_z - \langle \delta v \rangle_x, \quad \text{и} \quad \delta\bar{\phi}_z = \delta\bar{\phi}_y \approx 0. \quad (7.12)$$

Условия (7.11) и (7.12) означают, что боковые грани слабо возмущены перетекающими электронами, поэтому измерение работы выхода на этих гранях близко к измерению, выполненному для полубесконечного образца. *Истинное* значение работы выхода может быть получено методом Кельвина, как ни удивительно, на участках поверхности, прилегающих к ребрам. Здесь меняется знак «избыточного» заряда и поэтому на ребрах $\delta n(\mathbf{r}) \approx 0$. При фотоэмиссионном методе измерения работы выхода, как это следует из соотношений (7.11) и (7.12), регистрация электронов должна производиться на расстоянии, намного превышающем линейные размеры образца. Другими словами, если энергия фотона не достаточно велика, то электрон, покинувший металл,

¹⁾ Его появление, фактически, соответствует принципу Ле-Шателье как реакции электронной подсистемы при образовании неоднородной поверхности.

не удаляется на «бесконечность», а переходит с одной грани на другую по большой орбите.

Величину заряда Q_x , который перешел с одной грани на другую (см. (7.8)), грубо можно оценить при помощи соотношения $\delta\bar{\phi}_x \approx Q_x/\sqrt{A_x}$. Используя $A_x \approx N_x 2\pi r_0^2$, где N_x — количество поверхностных ячеек Вигнера–Зейтца радиусом r_0 , получаем $Q_x \approx 3r_0\sqrt{N_x}\delta\bar{\phi}_x$. Соотношение $Q_x > 0$ означает, что Q_x электронов перешли с торцов на боковые грани. Поверхностная энергия на единицу площади при этом изменится на $-W_x Q_x/A_x$ и $+W_z Q_x/2A_z$ для основания и боковых граней, соответственно. Отношение этих величин соответствует (7.8). Величина $W_x Q_x$ равна работе, которая требуется для того, чтобы удалить Q_x электронов с основания металлического образца на бесконечность, а $W_z Q_x$ — из бесконечности на боковую грань. Следовательно, самозарядка поверхности может оказывать влияние на анизотропию поверхностной энергии монокристаллов. Например, для алюминиевого параллелепипеда с потенциалом $e\delta\bar{\phi}_z \approx 0,5$ эВ и числом поверхностных ячеек на одной из граней $N_x = 10^2$ или 10^4 , заряд $Q_x \approx e$ или $10e$, соответственно. Для маленького кристалла (кластера) этот заряд может быть очень значительным.

В заключение заметим, что в методе Кона–Шема фазовый сдвиг δ_k (см. § 5) одночастичной волновой функции электрона вдоль каждого направления зависит от потенциального профиля вблизи поверхности, поэтому правило сумм (электронейтральности) Сагиямы–Лангрета [194] должно быть переформулировано с учетом анизотропной перезарядки поверхности¹⁾.

На основе высказанных соображений и соотношения (7.12) можно рассчитать стандартным способом (7.3) характеристики наибольших граней (верхней или нижней на рис. 7.3) деформированного металлического кристалла.

§ 3. Модель деформированного металла

Будем считать деформацию u_{xx} заданной и рассматривать поликристалл как совокупность некоторого числа простых кристаллов. Тогда, задача качественно может быть сведена к расчету растяжения или сжатия отдельного монокристалла.

¹⁾ Эффекты упругости и самозарядки, в принципе могут проявиться в недавно обнаруженных осцилляциях силы деформации и проводимости металлических нанопроволочек [195–198].

Выразим вначале среднюю электронную плотность в металле через деформацию. Для этого рассмотрим недеформированную кубическую ячейку с ребром a_0 и объемом

$$\Omega_0 = a_0^3 \equiv 4\pi r_0^3/3. \quad (7.13)$$

Для ячейки, деформированной вдоль оси x , можно записать, что

$$\Omega = a_x a_y^2 \equiv 4\pi a b^2/3, \quad (7.14)$$

где a_x и $a_y = a_z$ стороны элементарного параллелепипеда, a и b — длины полуосей эквивалентного сфероида, полученного вращением вокруг оси x . Можно также записать соотношения

$$a_x = a_0(1 + u_{xx}) \quad \text{и} \quad a_z = a_0(1 + u_{zz}) = a_0(1 - \nu u_{xx}), \quad (7.15)$$

где ν — коэффициент Пуассона для поликристалла, $\Omega/\Omega_0 - 1 = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}$. Из (7.13)–(7.15) следует, что

$$a = r_0(1 + u_{xx}), \quad \text{и} \quad b = r_0(1 - \nu u_{xx}). \quad (7.16)$$

Расстояние между плоскостями решетки, перпендикулярными к осям y и z ,

$$d_u = d_0(1 - \nu u_{xx}), \quad (7.17)$$

где d_0 — значение для недеформированной решетки (см. табл. 7.1). Из соотношений (7.13)–(7.16) следует, что средняя концентрация

$$\bar{n} = \bar{n}_0 \Omega_0/\Omega = \bar{n}_0[1 - (1 - 2\nu)u_{xx}] + O(u_{xx}^2), \quad (7.18)$$

или электронный параметр

$$r_{su} = r_s[1 + (1 - 2\nu)u_{xx}]^{1/3}. \quad (7.19)$$

Далее мы используем уравнения (4.6)–(4.8) предыдущей главы, которые дают основные соотношения для модели СЖ.

Таблица 7.1. Зависимость расстояния между плоскостями d_0 от кристаллографической ориентации грани: $\bar{n} = 4Z/a^3$ — для КГЦ и $\bar{n} = 2Z/a^3$ — для КОЦ решеток, соответственно

Грань	КГЦ	КОЦ
100	$a/2$	$a/2$
110	$a/(2\sqrt{2})$	$a/\sqrt{2}$
111	$a/\sqrt{3}$	$a\sqrt{3}/4$

При преобразовании модели обычного желе в модель стабилизированного желе кулоновские взаимодействия усреднялись по

ячейке Вигнера–Зейтца, как это обычно делается для изотропной среды. Одноосное напряжение, приложенное к кристаллу, меняет форму сферических ячеек Вигнера–Зейтца на эллипсоидальную. Это отражается на величине энергии Маделунга \mathcal{E}_M , которая теперь должна усредняться по объему деформированной ячейки. Эта энергия может быть записана по аналогии с гравитационной энергией однородного сфероида [199]:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_M(\bar{n}) &= \frac{1}{Z} \int_{\text{сфероид}} d\mathbf{r} \bar{n} \left(-\frac{e^2 Z}{r} \right) + \frac{e}{2Z} \int_{\text{сфероид}} d\mathbf{r} \bar{n} \phi(r) = \\ &= \begin{cases} -\frac{9e^2 Z}{10a} \frac{1}{2p} \lg \frac{1+p}{1-p}, & p^2 = 1 - b^2/a^2, \\ -\frac{9e^2 Z}{10a} \frac{1}{p} \operatorname{arctg} p, & p^2 = b^2/a^2 - 1, \end{cases} \quad (7.20) \end{aligned}$$

где $\phi(r)$ — электростатический потенциал внутри однородно заряженного сфероида, эксцентриситет которого $p = \sqrt{|1 - b^2/a^2|}$. Верхняя/нижняя строка соответствует вытянутому/сплюснутому вдоль оси x сфероиду. Это выражение дает правильную асимптотику: $\mathcal{E}_M(\bar{n}) \rightarrow -0,9 e^2 Z/r_0$ при $u_{xx} \rightarrow 0$. Оно легко может быть разложено по степеням малых p .

Для простоты предполагается, что форма ионных остовов не зависит от деформации и остается сферической, так что $\bar{w}_R = 2\pi e^2 \bar{n} r_c^2$. Радиус остова псевдопотенциала может быть найден из условия механического равновесия, которое определяется механическим напряжением в объеме ячейки. Для этого следует учесть, что внутреннее давление в объеме металлического образца $p = -dE/d\Omega = \bar{n}^2 d\mathcal{E}_J/d\bar{n}$ может быть выражено через измеряемые при деформации величины:

$$p = -Y u_{xx} (1 - 2\nu), \quad (7.21)$$

где Y — модуль Юнга. Тогда, в объеме средняя энергия на один электрон записывается в виде

$$\mathcal{E}_{SJ} = \mathcal{E}_J(\bar{n}) + \mathcal{E}_M + \bar{w}_R + p/\bar{n}. \quad (7.22)$$

Для идеального металла $\nu = 1/2$ и $p = 0$. Это значит, что внешняя сила изменяет не объем, а только форму ячейки или образца. В линейном приближении энергия Маделунга (7.20) хорошо аппроксимируется выражением $\mathcal{E}_M(\bar{n}) = -0,9 e^2 Z/r_{0u}$.

После подстановки (7.20), (7.21) в (7.22), из условия минимума объемной энергии, получаем (в боровских радиусах)

$$r_c = \left\{ -\frac{2}{15} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} r_s + \frac{1}{6\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} r_s^2 + \frac{1}{5} Z^{2/3} r_s^2 + \frac{2}{9} r_s^4 \frac{d\mathcal{E}_{\text{cor}}}{dr_s} + \frac{8}{9} \pi r_s^6 p \right\}_{r_s=r_{su}}^{1/2}, \quad (7.23)$$

где r_{su} — параметр плотности равновесного состояния напряженного металла. Предполагалось равенство объемов сфероида и эквивалентной сферы радиусом $r_0 = Z^{1/3} r_{su}$. Так как

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \bar{n} \frac{d}{d\bar{n}} (\mathcal{E}_M + \bar{w}_R),$$

то при равновесной плотности вещества получаем

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = -\bar{n} \frac{d}{d\bar{n}} \left[\mathcal{E}_J(\bar{n}) + \frac{p}{\bar{n}} \right]. \quad (7.24)$$

Аналогично расчетам в работах [49, 51, 52], можно использовать зависимость стабилизационного потенциала от типа грани:

$$\langle \delta v \rangle_{\text{face}} = \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} - \left(\frac{\mathcal{E}_M}{3} + \frac{\pi}{6} e^2 \bar{n} d_u^2 \right). \quad (7.25)$$

Поверхностный стресс. Полная энергия ограниченного кристалла может быть представлена в виде суммы объемной энергии E^b и поверхностной энергии E^s , где

$$E^s = \sigma_y 4A_y + \sigma_x 2A_x. \quad (7.26)$$

Здесь σ_y и σ_x поверхностная энергия на единицу площади боковых граней и основания, соответственно. В недеформированном состоянии $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z \equiv \sigma$, а в результате деформации поверхностная энергия (7.26) изменяется на величину

$$dE^s = 4A_y \left(\sigma \delta_{\alpha\beta} + \frac{d\sigma}{du_{\alpha\beta}} \right) du_{\alpha\beta} + 2A_x \left(\sigma \delta_{\alpha\beta} + \frac{d\sigma}{du_{\alpha\beta}} \right) du_{\alpha\beta}, \quad (7.27)$$

где индексы α, β обозначают направления в плоскости грани, $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера. В рамках данной модели непосредственно вычисляется

$$\tau_{xx} = \sigma + d\sigma/du_{xx} \quad (7.28)$$

(см. обсуждение ниже). Для дальнейшего анализа результатов удобно рассматривать вместо (7.3) эквивалентную запись:

$$W_{\text{face}} = -\bar{v}_{\text{ef}(\text{face})} - \mathcal{E}_F. \quad (7.29)$$

Объемное значение эффективного потенциала $\bar{v}_{\text{ef}(\text{face})} < 0$, дает полную высоту барьера на границе грань металла–вакуум и $\mathcal{E}_{\text{F}} > 0$ — энергия Ферми.

§ 4. Результаты кон-шемовских расчетов

Для проверки теории предыдущего раздела, были решены уравнения Кона–Шема в рамках модели стабилизированного желе:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_k(z) + v_{\text{ef}(\text{face})}(z) \psi_k(z) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi_k(z), \quad (7.30)$$

$$v_{\text{ef}(\text{face})}(z) = e\phi(z) + v_{\text{xc}}(z) + \langle \delta v \rangle_{\text{face}} \theta(-z), \quad (7.31)$$

$$n(z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_{\text{F}}} dk (k_{\text{F}}^2 - k^2) |\psi_k(z)|^2, \quad (7.32)$$

плюс уравнение Пуассона (3.7). Для корреляционной энергии использовалось популярное выражение [200, 201]

$$\mathcal{E}_{\text{cor}}[n(z)] = \frac{0,1423}{1 + 0,8293 n(z)^{-1/6} + 0,2068 n(z)^{-1/3}} \quad (\text{а. е.}),$$

записанное в приближении локальной плотности¹⁾. Волновое число k выбиралось из интервала $(0, k_{\text{F}})$, который равномерно разбивался на 10^3 промежутков. Этому числу соответствует количество уравнений Кона–Шема. Для самосогласованного вычисления $\phi(z)$ использовалась итерационная процедура, предложенная в работе [203]:

$$\phi_{i+1}(z) = e \int_{-\infty}^{\infty} dz' e^{-k_{\text{F}}|z-z'|} \frac{2\pi}{k_{\text{F}}} [n(z') - Z\rho(z')] + \frac{k_{\text{F}}}{2} \phi_i(z), \quad (7.33)$$

где i — номер итерации²⁾, а k_{F} принимает только объемное значение (константа).

¹⁾ Приближение локальной плотности недавно замечательно выдержало тестирование *ab initio* расчетом поверхностной энергии [202].

²⁾ В недавней работе [204] авторами предложен быстро сходящийся алгоритм для решения кон-шемовских уравнений. На примере большого кластера Na_{2018} сходимость процедуры достигнута всего за несколько итераций.

После того, как вычислены точные электронный профиль и потенциал (см. рис. 7.4), рассчитывается работа выхода (7.29) и поверхностная энергия:

$$\sigma_{\text{face}} = \sigma_{\text{q}} + \sigma_{\text{xc}} + \sigma_{\text{s}} + \langle \delta v \rangle_{\text{face}} \int_{-\infty}^0 dz [n(z) - \bar{n}],$$

$$\sigma_{\text{q}} = \frac{e^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dz \phi(z) [n(z) - \bar{n} \theta(-z)],$$

$$\sigma_{\text{xc}} = \int_{-\infty}^{\infty} dz [n(z) \mathcal{E}_{\text{xc}}(n(z)) - \bar{n} \mathcal{E}_{\text{xc}}(\bar{n}) \theta(-z)].$$

В методе Кона–Шема градиентное разложение не используется, кинетическая энергия вычисляется точно, а соответствующий ей вклад в поверхностную энергию имеет вид

$$\sigma_{\text{s}} = \frac{\hbar^2}{2m\pi^2} \int_0^{k_{\text{F}}} dk k (k_{\text{F}}^2 - k^2) \left[\frac{\pi}{4} - \delta(k) \right] - \int_{-\infty}^{\infty} dz n(z) [v_{\text{ef}(\text{face})}(z) - \bar{v}_{\text{ef}(\text{face})} \theta(-z)],$$

где δ фазовый сдвиг волновой функции $\psi_k(z) \rightarrow \sin[kz - \delta(k)]$ при $z \rightarrow -\infty$.

Вначале вычислялись характеристики поликристаллов (см. табл. 7.2). Для этого в формулах нужно сделать замену $\langle \delta v \rangle_{\text{face}} \rightarrow \langle \delta v \rangle_{\text{WS}}$.

Результаты вычислений представлены на рис. 7.4 и в табл. 7.2. Только затем для некоторых плоскостей технологически важных металлов были рассчитаны σ и W (см. табл. 7.3), а затем их деформационные зависимости (см. табл. 7.4, как пример для Al).

Величина $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$, включенная в эффективный потенциал, позволила построить профили электронных концентраций для плоскостей с разными индексами, которые были использованы для расчета наблюдаемых величин. Все вычисления были выполнены для наибольших по площади (верхних) граней монокристаллов (см. рис. 7.3). При этом использовался «поликристаллический» коэффициент Пуассона ([60, 205]) (его значения приведены в табл. 7.3). Среднее количество итераций увеличено в 2 раза по сравнению с вычислениями в табл. 7.2). Как видно

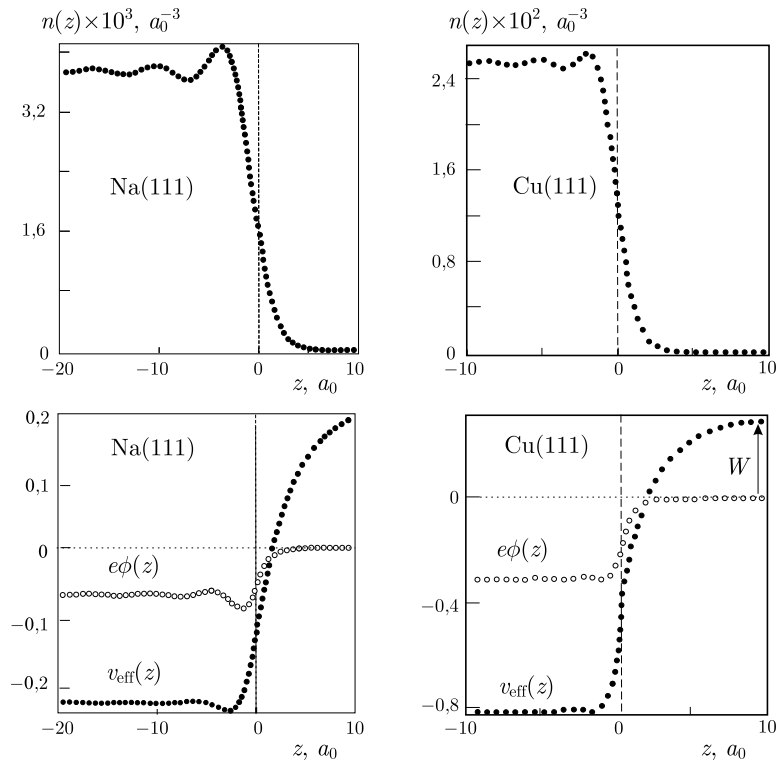


Рис. 7.4. Результаты самосогласованных вычислений электронного профиля и потенциалов для двух металлических поверхностей (111). Энергетические величины приведены в ридбергах. Эффективный потенциал сдвинут вверх по шкале энергий на величину энергии Ферми. Для Na профиль $v_{\text{eff}}(z)$ выходит на насыщение (0,2112 Ry) при $z = 30,6 a_0$

из таблицы наибольшая поверхностная энергия и наименьшая работа выхода соответствуют грани $\langle 110 \rangle$ к. г. ц.

В пределах деформаций, $-0,01 \leq u_{xx} \leq +0,01$ для Ni и $-0,03 \leq u_{xx} \leq +0,03$ для Al, Au, Cu, Ti, изменения поверхностных характеристик остаются линейными. Положительная/отрицательная деформация u_{xx} означает уменьшение/увеличение средней концентрации электронов \bar{n} , растяжение/сжатие верхней грани образца, т. е. уменьшение/увеличение плотности упаковки атомов на этой стороне и межплоскостного расстояния в направлении, перпендикулярном оси z . Для ясности понимания полученных результатов, вычисления также выполнены для «идеального» металла, $\nu = 1/2$. В этом случае при деформации объем элементарной ячейки не меняется, а меняется только ее форма.

Таблица 7.2. Расчетные/экспериментальные значения поверхностной энергии σ и работы выхода W для поликристаллической плоской поверхности [60, 61]. Экспериментальные значения σ — [205–207], W — [56, 208]. Данные из [208] помечены значком †. Для некоторых элементов приведены экспериментальные значения атомного потенциала ионизации IP [209] и энергии прилипания электронов EA [210]

	Z	r_s [a_0]	σ [эрг/см ²]	W [эВ]	IP [эВ]	EA [эВ]
Cr	6	1,47	1134/1590	4,81/4,58		
H	1	1,58	1226/?	4,70/?		
Ni	3	1,81	1144/1810	4,51/4,50		
Ti	4	1,92	1059/2220	4,42/3,95		
Al	3	2,07	926/1160	4,30/4,25(4,28 [†])		
Au	3(1)	2,09(3,01)	912/1134	4,28/4,30(5,10 [†])	9,23	2,1
Cu	2	2,11	892/1351	4,26/4,40(4,65 [†])	7,73	1,42
Pb	4	2,30	746/465	4,11/4,00(4,25 [†])		
Mg	2	2,65	533/569	3,82/3,64(3,66 [†])		
Ca	2	3,27	304/490	3,36/2,80(2,87 [†])		
Li	1	3,28	302/398	3,36/2,38(2,90 [†])	5,39	0,1
Sr	2	3,56	237/410	3,18/2,35(2,59 [†])		
Ba	2	3,71	213/370	3,09/2,49(2,70 [†])		
Na	1	3,99	171/191	2,93/2,35(2,75 [†])	5,14	0,26
K	1	4,96	89,3/121	2,48/2,22(2,30 [†])	4,34	0,17
Rb	1	5,23	75,2/98	2,38/2,16(2,16 [†])	4,18	0,14
Cs	1	5,63	59,8/79	2,25/1,81(2,14 [†])	3,89	0,24

Изменяется также второй член (величина дипольного барьера) в (7.25).

В качестве примера, результаты вычислений для Al приведены в табл. 7.4. В процессе деформации наблюдается линейный рост поверхностной энергии. Это значит, что величина $d\sigma/du_{xx}$ положительная и для $u_{xx} > 0$, и для $u_{xx} < 0$. Уравнение (7.27) дает величину поверхностного стресса τ_{xx} несколько большую чем $\sigma(u_{xx} = 0)$. Для $u_{xx} > 0$ величина τ_{xx} также несколько больше, чем для $u_{xx} < 0$.

Случай «идеального» металла ($\nu = 1/2$) лучше соответствует классическому определению поверхностного стресса [53, 54]. Это связано с тем, что в идеальном металле, подвергнутом деформации, изменяется только поверхностная структура, а объемная

Таблица 7.3. Расчетные значения объемного модуля сжатия B (через косую черту даны экспериментальные значения), поверхностной энергии σ_{face} , работы выхода W_{face} [51, 60, 61]. Для Au расчеты проделаны как для трехвалентного, так и для одновалентного (в скобках) металла

	B [Мбар]	Грань	σ_{face} [эрг/см ²]	W_{face} [эВ]	Y [ГПа]	ν
Al	1,565/0,722	(100)	1087	3,806	62,5	0,34
		(110)	1683	3,643	71,4	
		(111)	939	4,119	75,1	
Au	1,519(0,202)/0,722	(100)	1069(395)	3,792(3,318)	43,5	0,42
		(110)	1652(440)	3,630(3,148)	81,3	
		(111)	924(383)	4,105(3,478)	115,0	
Ni	2,567/1,860	(100)	1376	4,010	138,0	0,32
		(110)	2224	3,858	215,0	
		(111)	1162	4,325	262,0	
Cu	1,113/1,370	(100)	979	3,855	65,8	0,35
		(110)	1295	3,647	131,0	
		(111)	899	4,123	194,0	
Ti	1,565/0,722	(0001)	1081	4,205	145,0	0,30
		(100)	1355	3,865	96,1	
		(110)	2456	3,774	96,1	
		(111)	1081	4,205	27,8	

Таблица 7.4. Расчетные значения поверхностной энергии σ [эрг/см²], работы выхода W [эВ], производной $d\sigma/du_{xx}$ [эрг/см²], стресса τ_{xx} [эрг/см²], изменение работы выхода ΔW и эффективного потенциала за поверхностью $\Delta v_{\text{eff}}(z=z_0)$ [эВ] для упруго деформированной верхней грани Al ($r_s = 2,06a_0$, $u_{xx} = \pm 0,03$) (рис. 7.3) [189]. Положительная и отрицательная деформации обозначены (+) или (-)

Грань	σ	W	u_{xx}	$d\sigma/du_{xx}$	τ	ΔW	$\Delta v_{\text{eff}}(z_0)$
(111)	946	4,096	+	460	1406	-0,032	-0,103
			-	400	1346	+0,033	+0,106
(100)	1097	3,780	+	833	1930	-0,025	-0,064
			-	810	1907	+0,016	+0,069

концентрация электронов остается неизменной. Вычисления, выполненные для плоскости Al(111), дали значение $d\sigma/du_{xx} = 247$ и 213 эрг/см² при $u_{xx} > 0$ и $u_{xx} < 0$, соответственно. Эти зна-

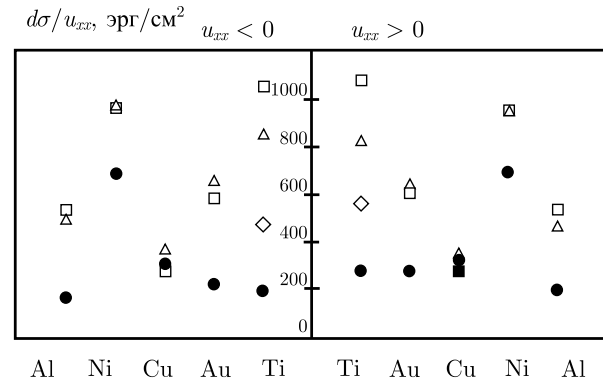


Рис. 7.5. Результаты вычислений производной $d\sigma/du_{xx}$ для нахождения поверхностного стресса (7.35) [60, 61]. Левая и правая части рисунка соответствуют максимальным значениям сжатия $u_{xx} < 0$ и растяжения $u_{xx} > 0$, соответственно: □ — г. ц. к. (100), Δ — г. ц. к. (110), ● — г. ц. к. (111), ◇ — г. б. ц. (0001)

чения значительно меньше, чем приведенные в табл. 7.4 и на рис. 7.5. Для идеального металла ($\nu = 1/2$) мы можем вычислить также другие компоненты поверхностного стресса: $\tau_{zz} = \tau_{yy} = \sigma + d\sigma/du_{yy}$. Подставляя $du_{zz} = du_{yy} = -\nu du_{xx}$, получаем $\tau_{zz} = \tau_{yy} = \sigma - 2d\sigma/du_{xx} < \sigma$. Выведем выражения для средних τ_y и τ_x на боковых гранях и торце при $\nu < 1/2$.

Дифференциалы площадей имеют вид

$$dA_y = (1 - \nu)A_y du_{xx} \quad \text{и} \quad dA_x = -2\nu A_x du_{xx}. \quad (7.34)$$

Это означает, что при $u_{xx} > 0$ площадь A_y увеличивается, а A_x уменьшается. Подставляя (7.34) в (7.27), получаем

$$\tau_y = \sigma_y + \frac{1}{1 - \nu} \frac{d\sigma_y}{du_{xx}}, \quad \tau_x = \sigma_x - \frac{1}{2\nu} \frac{d\sigma_x}{du_{xx}}. \quad (7.35)$$

Эти выражения отличаются от аналогичных в работе [52], где предполагается бесконечность площадей. Из (7.35) следует неравенство τ_x и τ_y в случае $\nu < 1/2$. Следует заметить, что специфичное выражение (7.35) для данной модели (в которой каждая грань образца — «изотропна», а результирующий стресс — скаляр) позволяет рассчитать поверхностный стресс только «в среднем». Добавим, что для определения стресса большей грани перезарядка поверхности не важна.

С микроскопической точки зрения деформационное поле смещений атомов является довольно плавной функцией, поэтому условно выделив объемную часть и поверхностный слой, можно говорить о макроскопических деформациях в смысле

усредненных по соответствующим внутреннему и поверхностному объемам. Тогда, по аналогии со слоистыми структурами в механике сплошных сред, внутренний и поверхностный объемы можно промоделировать системой массива с наклеенным тонким слоем. При деформации такой системы параллельно поверхности возникает коробление, вызванное нескомпенсированными нормальными и тангенциальными механическими напряжениями. Косвенно это говорит о том, что условная внутренняя граница поверхностного слоя «перемещается» вследствие деформации. Поэтому, вообще говоря, следует говорить об изменении поверхностного и объемного чисел атомов при неизменной их сумме.

Рассчитанное значение поверхностного стресса для Al (111) хорошо согласуется с результатами *ab initio* вычислений: 1441 и 1249 эрг/см² [211] и гораздо лучше «железных» результатов [182, 212, 213]. Например, в работе [213] значение $d\sigma/du_{xx}$ для трехвалентного золота гораздо больше, чем σ .

Полученные результаты согласуются с оценкой данной во введении к главе ($\tau < \sigma$), а также с результатом работы [214],

$$\frac{\tau}{\sigma} = \frac{3\nu - 1}{1 - \nu},$$

вытекающим из теории упругости. При $\nu = 1/2$ эта формула дает $\tau/\sigma = 1$ и $\tau < \sigma$ для $\nu < 1/2$. Заметим, что при расчете τ_{zz} и τ_{yy} для образца, растянутого вдоль оси x , мы должны использовать $d\sigma/du_{xx}$ взятое для $u_{xx} < 0$, тогда как для сжатого образца — для $u_{xx} > 0$. Причина в том, что растяжение вдоль направления x приводит к сжатию образца в ортогональных направлениях.

Значение работы выхода убывает линейно с ростом u_{xx} и с относительным изменением менее 1% (см. табл. 7.4). То же соответствует и $\nu = 1/2$. Оказалось, что доминирующей причиной уменьшения W с ростом u_{xx} , является изменение $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$. В целом, при растяжении ΔW определяется отрицательными изменениями в величине обменно-корреляционной v_{xc} и электростатической $e\phi$ компонент эффективного потенциала $v_{\text{eff}} = v_{xc} + e\phi + \langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ и положительным изменением величины $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$. Доминирующую роль играет изменение $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$, в то время как изменение энергии Ферми совсем незначительное.

На первый взгляд рассчитанное изменение величины работы выхода при деформации находится в противоречии с экспериментальными результатами: работа выхода возрастает/убывает при растяжении/сжатии образца. Это заключение вначале было сделано на основе анализа результатов измерения $\Delta\varphi$ и применении формулы (7.1). Оказалось, что это противоречие кажущееся. Де-

ло в том, что методом Кельвина фиксируются изменения потенциала поверхности, поэтому трактовка таких измерений должна строиться не на изменении величины работы выхода, а на анализе изменения эффективного потенциала v_{eff} вблизи поверхности под влиянием деформации. Метод Кельвина фиксирует потенциал за геометрической поверхностью тела, на воображаемой плоскости, относительно которой строится электростатическое изображение (image plane), т. е. в координате $z = z_0 > 0$ (напомним, что $z = 0$ — координата верхней грани). В отличие от работы выхода W (в которую $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ дает прямой вклад, так как его значение отлично от нуля только внутри образца) эффективный потенциал в точке $z = z_0$ «ощущает деформацию» посредством процедуры самосогласования в решении уравнений Кона–Шема. Вычисления, выполненные для Al (111) (при изменении u_{xx} от 0 до $\pm 0,03$), привели к весьма интересному результату:

$$\frac{\Delta v_{\text{eff}}(z = z_0)}{\Delta v_{\text{eff}}(z = -\infty)} \simeq -3.$$

Оказывается, в процессе деформации положение дна потенциала в объеме и его значение за поверхностью сдвигаются в противоположные стороны по шкале энергий.

Результаты вычисления $\Delta v_{\text{eff}}(z_0)$ приведены в табл. 7.4. Рассчитанные изменения эффективного потенциала для Al имеют тот же знак, что и измеренные изменения значения $\Delta\varphi$. Для поликристаллических образцов Al, подвергнутых деформации $u_{xx} = 0,03$, значение $\Delta\varphi$ составляет $-0,025 \pm 0,002$ В [164, 167]. Как эксперимент, так и вычисления $\Delta v_{\text{eff}}(z_0)/e$ дают отрицательную разность значений поверхностного потенциала $\Delta\varphi < 0$. Это означает, что общепринятый способ измерения,

$$\Delta W = -e\Delta\varphi(u_{xx}) \equiv -\Delta v_{\text{eff}}(z_0) > 0,$$

дает неверный результат! Так как поликристаллический образец может быть представлен совокупностью произвольно ориентированных монокристаллитов, значения, полученные нами, должны быть усреднены для сравнения с экспериментом¹⁾. Качественный ответ при этом не изменится, так как обнаруженные эффекты одинаковы для разных кристаллографических граней и металлов.

¹⁾ Указанное усреднение, т. е. переход от характеристик монокристаллитов к характеристикам поликристалла является сложной задачей. Частный случай упругих характеристик такого перехода рассмотрен Лифшицем и Розенцвейгом [215]. Более продвинутый способ для проводимости поликристаллов предложен Дыхне с соавторами [216–218].

Результаты соответствуют прямому наблюдению смещения значения контактного потенциала: значение эффективного потенциала вне граней образца смещается в сторону отрицательных/положительных значений, когда приложена растягивающая/сжимающая сила. Результат не зависит от сорта металла и кристаллографического направления: изменение значения работы выхода имеет ту же тенденцию что и $\Delta\varphi$, а не наоборот, как это показали ранее вычисления [113, 164], основанные на прямом вариационном методе и простейших пробных функциях (5.28) и (5.29). На деликатность задачи указывают и повторные вычисления, сделанные нами с пробной функцией,

$$n(z) = \bar{n} \begin{cases} 1 + b_0 e^{\gamma z} + b_1 e^{\alpha \gamma z}, & z < 0, \\ b_2 e^{-\beta \gamma z}, & z > 0, \end{cases} \quad (7.36)$$

использованной в [51]. Деформационные зависимости фактически не воспроизводятся прямым вариационным методом.

Исходя из сказанного, результаты, приведенные в табл. 7.4 и на рис. 7.6, демонстрируют, что работа выхода ¹⁾ уменьшается с ростом u_{xx} ; измерения, выполненные методом Кельвина, дают не изменение величины работы выхода при упругой деформации, а изменение потенциала поверхности ²⁾.

Каковы возможные причины наблюдаемой анизотропии электронной эмиссии (см., например, [191, 221, 222]) из разных граней монокристалла?

Плотность тока из нагретого образца имеет вид

$$j = CT^2 \exp\{-W/k_B T\}, \quad (7.37)$$

где константа C слабо зависит от сорта металла. Эксперименты указывают на анизотропный характер полевой эмиссии. Объяснения сводятся к введению, бесспорно удобного понятия, «анизотропии» работы выхода (например, при исследовании поверхности туннельным микроскопом ³⁾), которая не обладает таким

¹⁾ Оригинальная проверка данной теории описана в сообщении [219]: одноэлектронный транзистор помещался в резервуар с жидким гелием, а затем гидростатически сжимался. По деформационному изменению периода кулоновских осцилляций осуществлялась попытка определить изменение работы выхода туннельной структуры.

²⁾ На неадекватность метода Кельвина в измерении температурной зависимости работы выхода указано также в работе [220].

³⁾ Установлено, что возмущения поверхности, вносимые сканирующим туннельным микроскопом, приводят даже к отрыву атомов [223]. Косвенно это следует и из расчетов в работе [224].

свойством принципиально. Возможно «анизотропия» проявляется благодаря эффекту Шоттки, различному для разных участков неоднородной поверхности. Например, этим можно объяснить наблюдаемые «разные» работы выхода для боковых поверхностей и торцов однослойных нанотрубок.

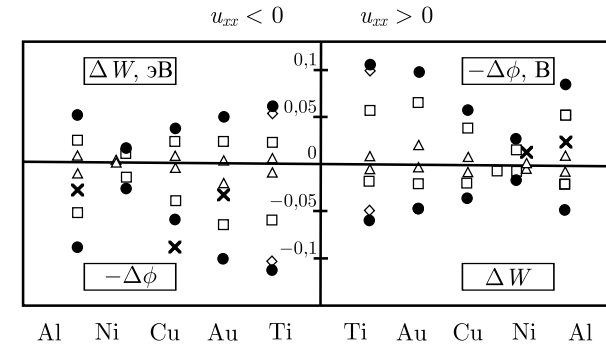


Рис. 7.6. Результаты вычислений изменений работы выхода и контактной разности потенциалов [60, 61]. Обозначения такие же, как и на предыдущем рисунке. Экспериментальные значения $\Delta\varphi$ (помечены как x) взяты из [162] для сжатых ($u_{xx} = -0,03$) поликристаллических Au, Cu, Al — образцов и из [164, 167] для растянутых образцов Al ($u_{xx} = +0,03$) и Ni ($u_{xx} = +0,01$). Величины $\Delta\varphi$ для отрицательной деформации выделены из наименьших значений экспериментальных смещений $\Delta\varphi$ (измеренных в мкВ \times см²/кг), умноженных на

$$\bar{Y}|u_{xx}|, \text{ где } \bar{Y} = \frac{1}{3} (Y_{001} + Y_{110} + Y_{111})$$

Работа выхода нанотрубки является важным параметром при использовании углеродных нанотрубок в электронных полевых эмиттерах. В литературе приводятся различные значения этого параметра для нанотрубок различной структуры в широком диапазоне от 1 до 6 эВ. Эти измерения выполнены при исследовании эмиссионных характеристик нанотрубок, а неопределенность связана с трудностями точного определения структуры нанотрубки, которая определяет коэффициент увеличения электрического поля вблизи эмитирующей поверхности. Недавно измерены работы выхода для однослойных нанотрубок методом фотоэлектронной спектроскопии [225]. Нанотрубки получены методом лазерной абляции, очищены фильтрацией в присутствии ультразвукового облучения и нанесены методом распыления на GaAs подложку. ЯМР исследования указывают на случайный характер распределения нанотрубок по хиральностям, а отношение числа металлических к полупроводниковым нанотрубкам составляет примерно 1:2. Фотоэмиссионные измерения проводились при

комнатной температуре. Оценку работы выхода авторы делали из сравнения спектров вторичных фотоэлектронов для графита и нанотрубок. Оказалось, что работа выхода однослойных нанотрубок превышает соответствующее ее значение для графита и составляет 4,8 эВ. Полученный в эксперименте результат относится скорее к боковой поверхности, в то время как для электронной эмиссии существенным является значение работы выхода из области торца [226]¹⁾.

Замечание. Для конечных кристаллов краевые эффекты в первую очередь приводят к эквипотенциальности поверхности. По определению потенциала ионизации ограниченного образца, электрон требуется удалить на бесконечное от него расстояние. С этой точки зрения его IP (как «гигантской молекулы») не должен зависеть от направления «выхода» электрона через поверхность, так как кластер может быть представлен «точкой», хотя и имеющей внутреннюю структуру. В этом случае тензоэмиссионная часть IP , главным образом, зависит только от изменения электронной плотности в объеме кластера, которой определяется значение разности потенциалов. Поэтому при изотропном расширении, т. е. с уменьшением электронной плотности, работа выхода уменьшается, как это и наблюдается при переходе от металла к металлу щелочной группы, например от Na к Cs.

Сделаем теперь оценки для однозаряженных кластеров Al в соответствии с уравнением

$$IP = W(u_{xx}) + \frac{e^2}{2R} = W(0) + \Delta W(u_{xx}) + \frac{e^2}{2R}, \quad (7.38)$$

где R — радиус сферы объема, эквивалентного исходному кристаллику. Оказывается, что при изотропном расширении ($u_{xx} = +3\%$) размерный кулоновский и тензоэмиссионный эффекты компенсируют друг друга при числе атомов в кластере $N \simeq 300$, а при сжатии они, наоборот, усиливают друг друга.

Кластеры (частицы) могут быть деформированы при напылении на подложку, или в процессе взаимного заряжения в ультрадисперсной системе при выравнивании их химических потенциалов за счет электрострикции. В следующем параграфе будет исследован вопрос о предельных зарядах, которые могут вместить металлические частицы, и которые определяют их «кулоновский взрыв» [228].

¹⁾ Одна из микроскопических моделей приборов на нанотрубках предложена в работе [227].

§ 5. Кулоновская блокада и взрыв заряженных кластеров

Масс-спектрометрические исследования процессов заряжения в кластерных пучках, начиная с работы [151], ярко демонстрируют размерный эффект кулоновской неустойчивости заряженных металлических кластеров со счетным числом атомов [228–230].

В данном параграфе представлена версия кулоновской неустойчивости заряженных металлических кластеров отличная от классической схемы Рэля. Двухкомпонентная модель металлического кластера в квазиклассическом приближении дает различные предельные заряды в зависимости от сорта заряжающих частиц. В случае небольших кластеров следует учесть квантование электронного спектра. Это легко сделать для кластера в форме параллелепипеда. На основании модели дана интерпретация кулоновской неустойчивости положительно и отрицательно заряженных кластеров, наблюдаемой в эксперименте.

Задача Рэля. Впервые критерий устойчивости заряженной сферической капли сформулирован Рэлеем. Неустойчивость возникает при таком значении избыточного заряда Q , при котором сфера деформируется в сфероид, а затем распадается. В этом подходе шарообразная форма соответствует экстремуму суммы электростатической и поверхностной энергии капли:

$$U = \frac{Q^2}{2C} + \tau A,$$

где C — электрическая емкость капли, $A = 4\pi R^2$ — площадь ее поверхности, τ — поверхностное натяжение. Критический заряд определяется условием $X = 1$, где X — отношение электростатической энергии к удвоенной поверхностной энергии. Недавно этот критерий ($X = 1$) был впервые подтвержден экспериментально [231] для микронных капелек этиленгликоля ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$).

Результат Рэля выражается формулой [232]

$$Q_R = \pm \sqrt{16\pi R^3 \tau}. \quad (7.39)$$

Сорт частиц, который определяет знак заряда в этой формулировке, неопределен. Капелька, например, металла может содержать либо избыточное число электронов $\Delta N_R^e = |Q_R|/e$, либо ионов $\Delta N_R^i = |Q_R|/Ze$, Z — валентность, e — элементарный положительный заряд. Поэтому эту задачу следует изначально

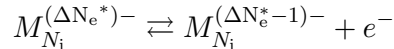
рассматривать в двухкомпонентной модели кластера [112, 131], в которой электроны и ионы трактуются равноправным образом (более подробно см. главы 10 и 11). Это приводит к другой размерной зависимости для избыточного числа частиц $\Delta N_{e,i} \propto R$ по сравнению с $\Delta N_R \propto R^{3/2}$.

В данном параграфе излагается простая схема размернозависящей кулоновской неустойчивости заряженных металлических кластеров. Учтено квантование электронного спектра для кластера в форме параллелепипеда. Модель позволяет, не прибегая к сложным самосогласованным вычислениям для кластеров различной симметрии (см. работы [228–230] и ссылки в них), выяснить физические причины неустойчивости и объяснить пороговые размеры предельно заряженных кластеров серебра, золота и натрия.

Квазиклассическое приближение. Пусть нейтральный кластер содержит $N_e/Z = N_i = N$ — атомов. Энергию кластера, заряженного $|\Delta N_e| \ll N_e$ электронами, можно записать как

$$E_{N_e+\Delta N_e} = E_{N_e} + \mu_e \Delta N_e + \frac{(-e\Delta N_e)^2}{2C}, \quad (7.40)$$

где μ_e — химический потенциал электронов. Кластер будет удерживать ΔN_e «лишних» электронов, если его состоянию с числом электронов $N_e + \Delta N_e - 1$ соответствует большая полная энергия. Назовем *критическим* число электронов ΔN_e^* , для которых реакция



становится обратимой,

$$\Delta E(\Delta N_e^*) = E_{N_e+\Delta N_e^*-1} - E_{N_e+\Delta N_e^*} \equiv IP^* \rightarrow 0, \quad (7.41)$$

т.е. потенциал ионизации $IP^* > 0$ такого кластера близок к нулю. Следует отметить, что присутствие еще одного избыточного электрона возможно только в метастабильном состоянии, поскольку его энергия прилипания

$$EA^* = E_{N_e+\Delta N_e^*} - E_{N_e+\Delta N_e^*+1} = -\mu_e - \frac{e^2}{2C} (2\Delta N_e + 1) < 0. \quad (7.42)$$

При этом всегда выполняется соотношение

$$IP^* - EA^* = \frac{e^2}{C}.$$

Если $\Delta N_e > \Delta N_e^*$, то частица перезаряжена. От свободных состояний эти электроны отделены барьером и могут быть связаны

некоторое время. Время жизни каждого из них будет определяться конкретными условиями в неравновесной системе. Но независимо от этих условий величина ΔN_e^* в данной постановке задачи всегда должна удовлетворять неравенству (5.17).

Используя (7.41) и (7.40), для критического избыточного электронного заряда получаем

$$\Delta N_e^* = \frac{W_{e0}C - \mu_{e1}}{e^2} + \frac{1}{2}, \quad (7.43)$$

где $W_{e0} = -\mu_{e0}$ — работа выхода электрона из плоской поверхности, $\mu_e = \mu_{e0} + \mu_{e1}/R$, μ_{e1}/R — первая поправка на кривизну поверхности химического потенциала вырожденной электронной жидкости в случае сферы радиусом $R = N^{1/3}r_0$, r_0 — среднее расстояние между ионами¹⁾. Изменение знака энергии прилипания электронов можно интерпретировать как *кулоновскую «блокаду»* для последующих избыточных электронов²⁾. Недавние фотоэлектрон-спектрометрические исследования уединенных кластеров [233] четко демонстрируют *кулоновскую лестницу* при последовательной ионизации Al_{2000}^- до Al_{2000}^{2+} , а также Al_{32000}^- до Al_{32000}^{5+} ³⁾.

Интересно отметить, что критический заряд даже для частиц, содержащих более тысячи атомов, не превышает нескольких единиц. Это связано с тем, что избыточный электронный заряд эффективно распределяется по поверхности кластера, вследствие чего возникает сильное кулоновское отталкивание между отдельными частями заряда («самодействие»). Этого не происходит при образовании отрицательных ионов отдельными атомами и молекулами [234], в которых избыточный электрон не коллективизируется.

Рассмотрим теперь положительно заряженный кластер атомов металла, содержащий $N_e = ZN_i$ электронов и $N_i + \Delta N_i$ ионов. Эта картина аналогична той, в которой капля с N_i ионами содержит $\Delta N_e < 0$ (недостающих) электронов. При этом $|\Delta N_e|$ должно быть кратно Z .

¹⁾ Формула (7.43) впервые получена в работах [112, 117] и независимо в работе [125].

²⁾ Такой термин широко употребляется в теории одноэлектронных приборов.

³⁾ Электронные оболочки больших металлических кластеров могут быть рассчитаны квазиклассически методом Струтинского [235–237] по аналогии с ядерными оболочками.

Энергию заряженного кластера $E_{N_i+\Delta N_i}$ можно связать с полной энергией нейтрального кластера:

$$E_{N_i+\Delta N_i} = E_{N_i} + \mu_i \Delta N_i + \frac{(+eZ\Delta N_i)^2}{2C}. \quad (7.44)$$

Как и в (7.40) основная зависимость от R дается членом, описывающим расталкивание избыточного заряда, $+eZ\Delta N_i$. На самом деле ионы малоподвижны, а расталкивание положительного заряда имитируется перераспределением подвижной электронной подсистемы.

Изменение энергии, связанное с отрывом одного из ионов, равно

$$\Delta E(\Delta N_i) = E_{N_i+\Delta N_i-1} - E_{N_i+\Delta N_i} = -\mu_i - \frac{e^2 Z^2}{2C} (2\Delta N_i - 1). \quad (7.45)$$

Кластер с зарядом $+eZ\Delta N_i$ будет стабильным, если $\Delta E(\Delta N_i) > 0$. Назовем *критическим* число ионов ΔN_i^* , для которых реакция

$$M_{N_i+\Delta N_i^*}^{Z(\Delta N_i^*)+} \rightleftharpoons M_{N_i+\Delta N_i^*-1}^{Z(\Delta N_i^*-1)+} + M_1^{Z+}$$

становится обратимой. В этом случае имеем

$$\Delta N_i^* = \frac{W_{i0}C - \mu_{i1}}{(Ze)^2} + \frac{1}{2}, \quad (7.46)$$

где $W_{i0} = -\mu_{i0}$ — работа выхода иона из плоской поверхности. Для сферы радиусом $R = (N_i + \Delta N_i)^{1/3} r_0$, используя правила сумм [131], можно записать, что

$$\mu_{i1} = \frac{2\sigma_0}{\bar{n}} - \mu_{e1}, \quad (7.47)$$

где σ_0 — удельная поверхностная энергия, \bar{n} — концентрация электронов. Для исследуемых металлов $\mu_{e1} \simeq 1,9 \text{ эВ} \times a_0$ [131].

Если $\Delta N_i > \Delta N_i^*$, то кластер выбрасывает лишний ион, переходя в состояние с меньшей энергией. Такой подход соответствует рассмотрению капли как двухкомпонентной электронионной системы с соответствующими химическими потенциалами.

Работу выхода иона с помощью цикла Борна можно выразить через потенциалы ионизации одного атома $IP(\zeta)$, энергию когезии $\mathcal{E}_{\text{coh}0}$ и работу выхода электрона W_{e0} :

$$W_{i0} = \mathcal{E}_{\text{coh}0} + \sum_{\zeta=1}^Z IP(\zeta) - \zeta W_{e0}, \quad (7.48)$$

где ζ — степень ионизации атома, $\zeta \leq Z$. Однако наиболее вероятен выброс однократно заряженного иона. В случае свинца: $\mathcal{E}_{\text{coh}0} = 1,5$, $W_{e0} = 4,0$, $IP(1) = 7,4 \text{ эВ}$, что дает $W_{i0} = 4,9 \text{ эВ}$. Для $R = 12 a_0$ критический заряд оказывается равным $+2,7 e$. Это неплохо согласуется с результатами измерений [151] и результатами сложных самосогласованных вычислений [228].

Данный подход предполагает неизменность формы кластера при его зарядении. Выражения (7.43) для ΔN_e^* и (7.46) для ΔN_i^* учитывают и различают эмиссию (прилипание) электрона либо иона. Обусловлено это необходимостью затраты энергии для внесения частицы данного сорта в кластер и «перераспределения» ее заряда по поверхности. Такой механизм взрыва заряженного кластера атомов можно рассматривать как альтернативный рэлеевскому. Оценки показывают, что $\Delta N_R > \Delta N_i^* > \Delta N_e^*$, т. е. при зарядении должна преимущественно реализовываться не рэлеевская неустойчивость, а одночастичная эмиссия. Для малых кластеров становится существенным квантование спектра.

Остановимся кратко на эксперименте [151], в котором было исследовано явление кулоновского взрыва заряженных кластеров Pb_N . При сверхзвуковом истечении насыщенного пара Pb , его расширение и охлаждение стимулирует процесс конденсации атомов в кластеры. Кластерный пучок, пересекаясь с электронным пучком сравнительно большой энергии, ионизуется, теряя электроны. Затем струя ионизованного пара попадала в массанализатор. Измерялась зависимость интенсивности сигнала от времени (рис. 7.7). По сути дела, это зависимость числа заряженных

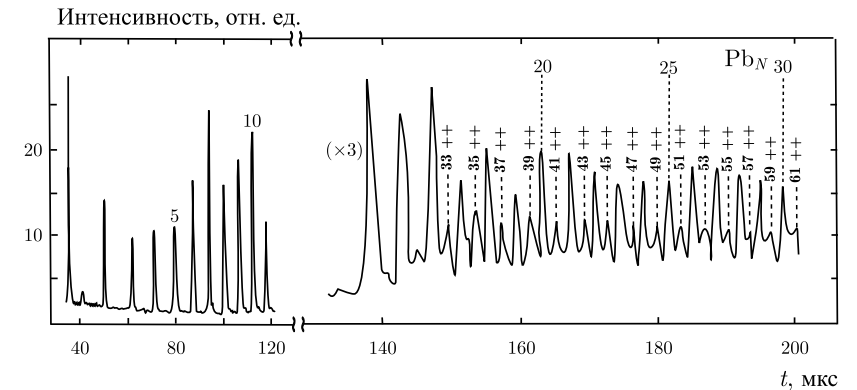


Рис. 7.7. Типичный масс-спектр кластеров Pb (взят из работы [151]). Над пиками проставлено число атомов в одно- и двухзаряженных кластерах Pb_N

кластеров от их размеров (массы). Как следует из рис. 7.7, существует критический размер кластера (критическое число входящих в него атомов), начиная с которого двухзарядные кластеры становятся устойчивыми и обнаруживают себя в массанализаторе. А это и является прямым свидетельством существования критического избыточного заряда, который может удержать частица.

Неослабевающий интерес к данной проблематике подтверждается списком работ опубликованных только в последнее время [157, 238–253]. Активно исследуется изотропная и анизотропная рэлеевская неустойчивость [254], динамика кулоновского взрыва кластеров, в том числе и под действием сильного лазерного излучения [255–257], а также с учетом самосжатия [258].

Квантование спектра. Форма реального кластера лишь в редких случаях напоминает сферическую, поэтому из соображения удобства (см. следующую главу) при определении спектра электронов можно выбрать параллелепипед объемом $V = a \times b \times c$. Потенциальное поле внутри кластера представим в виде прямоугольного потенциального ящика глубиной $U_0 < 0$,

$$-U_0 = W_{e0} + E_{F0}, \quad (7.49)$$

и размерами $L \equiv a, b, c$. Потенциал снаружи ящика равен нулю. E_{F0} — энергия Ферми вырожденной электронной жидкости, $E_{F0} = \hbar^2(3\pi^2\bar{n})^{2/3}/2m$, m — масса электрона. Выражение (7.49) соответствует положению дна зоны проводимости в полубесконечном металле. Размерной зависимостью положения дна ямы пренебрегаем [345].

Для данной геометрии кластера успешным является использование декартовой системы координат. Переменные в уравнении Шредингера разделяются, что и делает решение задачи весьма простым [13, 259]. Разрешенные уровни (кинетические энергии электронов) представляют дискретный спектр, $\mathcal{E}_p = \mathcal{E}_j + \mathcal{E}_s + \mathcal{E}_i$, например, $\mathcal{E}_j = \hbar^2 k_j^2 / 2m$. Граничные условия приводят к уравнениям

$$k_\alpha L = \alpha\pi - 2 \arcsin(k_\alpha/k_0), \quad (7.50)$$

решением которых определяются компоненты волновых векторов. Здесь $\alpha \equiv j, s, i$ — целые числа, $\hbar k_0 = \sqrt{2m|U_0|}$. Чтобы отделить реальные уровни от виртуальных в квантовых точках различной формы, необходимо ввести критерий

$$k_\alpha/k_0 < 1. \quad (7.51)$$

Для кластера-параллелепипеда, со сторонами a, b, c и потенциальным профилем с бесконечно высокими стенками, выражение для спектра сводится к соотношению

$$\mathcal{E}_p^\infty = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{j^2}{a^2} + \frac{s^2}{b^2} + \frac{i^2}{c^2} \right),$$

где p — номер состояния.

Решение уравнений (7.50) можно свести к решению для бесконечно глубокой ямы по теории возмущений [260, 261]. Для этого представим, например

$$k_j = k_j^\infty + \Delta k_j, \quad \xi \equiv |\Delta k_j/k_j^\infty| \ll 1, \quad (7.52)$$

где $k_j^\infty = \pi j/a$ — решение соответствующее $k_0 \rightarrow \infty$. Подставляя (7.52) в (7.50), получим для куба в первом приближении $\xi = -2/ak_0$ и, соответственно, для спектра

$$\mathcal{E}_p = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} [1 + 2\xi + O(\xi^2)](j^2 + s^2 + i^2). \quad (7.53)$$

Другое альтернативное выражение следует непосредственно из (7.50), при условии (7.51)

$$\mathcal{E}_p \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{k_0}{2 + ak_0} \right)^2 (j^2 + s^2 + i^2). \quad (7.54)$$

Число электронов N_e в нейтральном кубике с одной стороны задано, а с другой — определяется суммой $2 \sum_p \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_p)$ по всем заполненным состояниям с учетом двукратного спинового вырождения. Распределяя электроны по уровням, находим верхнее занятое (highest occupied) состояние $\mathcal{E}^{\text{ho}} < 0$ и нижнее незанятое (lowest unoccupied) состояние $\mathcal{E}^{\text{lu}} < 0$ спектра (отсчитываются от вакуумного уровня).

Потенциал ионизации IP кластера-кубика и энергию прилипания EA к нему электрона можно определить как

$$IP = -\mathcal{E}^{\text{ho}} + \frac{e^2}{2C}, \quad EA = -\mathcal{E}^{\text{lu}} - \frac{e^2}{2C}, \quad (7.55)$$

используя емкость эквивалентной сферы $C = R$ из условия $a^3 = 4\pi R^3/3$.

Результаты вычислений. Исследуем вначале аналитические приближения на примере кластеров алюминия ($W_{e0} = 4,25$ эВ, $r_0 = 2,99 a_0$). На рис. 7.8 приведены вычисленные размерные зависимости потенциалов ионизации (7.55) кластеров Al_N кубической формы. При этом использовались спектры,

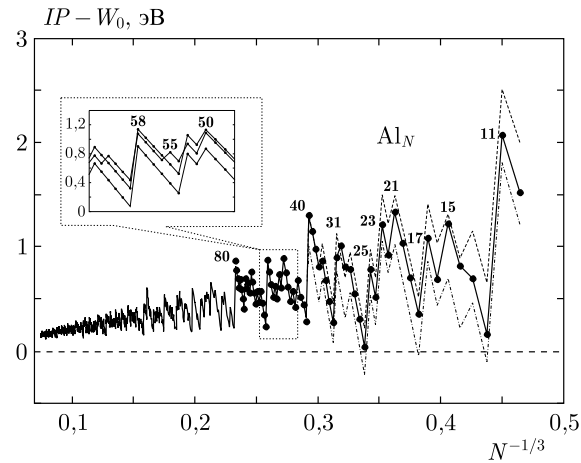


Рис. 7.8. Размерная зависимость первого потенциала ионизации (7.55) кластеров Al_N [253]: сплошная линия — решение (7.50), штриховая — (7.53), штрихпунктирная — (7.54). Сверху проставлены числа атомов в кластере

рассчитанные по (7.50), (7.53) и (7.54). Расчеты, выполненные для диапазона $N = (10, 3000)$ указывают на существенную роль квантования спектра даже для очень больших кластеров.

Полученные магические числа близки к тем, которые наблюдаются экспериментально [8]. Для кластеров одновалентного натрия они принимают иные значения (см. рис. 7.9).

Уже для сотни атомов вычисления спектра по приближенным выражениям (7.53) и (7.54) дают вполне удовлетворительные результаты. Однако, их неточности приводят к другой систематике уровней, чем та, которую реализуют решения (7.50). В качестве одной из иллюстраций этого для значений N вблизи $N = 58$ показаны отличия спектров (см. вставку на рис. 7.8).

Следует отметить и некоторую особенность вычислений спектра по (7.50). Результирующий терм является комбинацией решений одномерной задачи и возникает необходимость отбора тех комбинаций, которые реализуют минимальные значения энергии этого термина.

На следующем этапе исследована зависимость потенциала ионизации кластера от его формы. Предполагалось, что форма кластера-параллелепипеда меняется от сильно сплюснутой до сильно вытянутой, таким образом, что вначале мы имеем пластинку одноатомной толщины L , а в конце — одноатомную нить длиной L . Объем в течение такой эволюции полагался постоянным, $V = 4 \text{ нм}^3$.

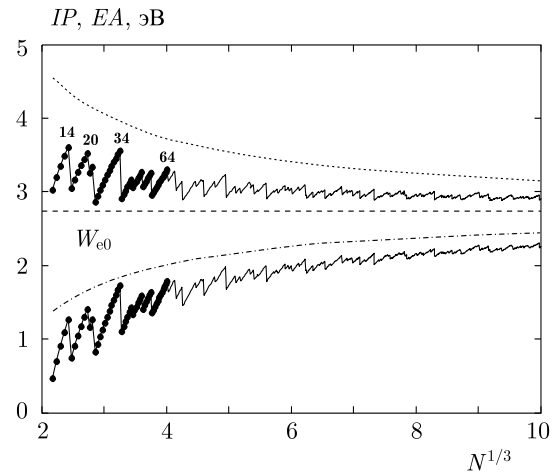


Рис. 7.9. Размерная зависимость первого потенциала ионизации и энергии прилипания электронов (7.55) для кластеров Na_N : сплошные линии — расчет по (7.50), пунктир — квазиклассические зависимости [253]

Весь этот интервал L разбивался на 1000 промежутков, а для каждой геометрии, решением (7.50), находился спектр. Для потенциала ионизации (7.55) в качестве емкости параллелепипеда принималась емкость эквивалентного сфероида. Размерная зависимость такой емкости имеет минимум для сферы; в предельных случаях пластинки и нити емкости примерно в 2 и 7 раз, соответственно, больше.

Рассчитанные зависимости для алюминиевого кластера представлены на рис. 7.10. Пунктиром показаны дно U_0 и W_{e0} работа выхода электрона из плоской поверхности. Во всем диапазоне L выполняется неравенство $W_e < W_{e0}$. Минимуму зависимости $\mathcal{E}_0(L)$ — энергии первого занятого уровня — соответствует форма кластера-куба. Обнаружено существование таких интервалов L , для которых выполняется достаточно неожиданное неравенство $IP < W_{e0}$.

Неравенство $IP < W_{e0}$, казалось бы, противоречит хорошо известному эмпирическому факту: работа выхода W_{e0} для щелочных металлов примерно равна половине IP атома [109]. В этой связи принято считать, что IP произвольного кластера атомов (независимо от формы его поверхности) меняется в пределах $W_{e0} < IP(N) < IP(1)$. Однако конкуренция размерной составляющей в $W(L)$ и слагаемого $e^2/2C$ в выражении (7.55) может приводить к противоположному неравенству.

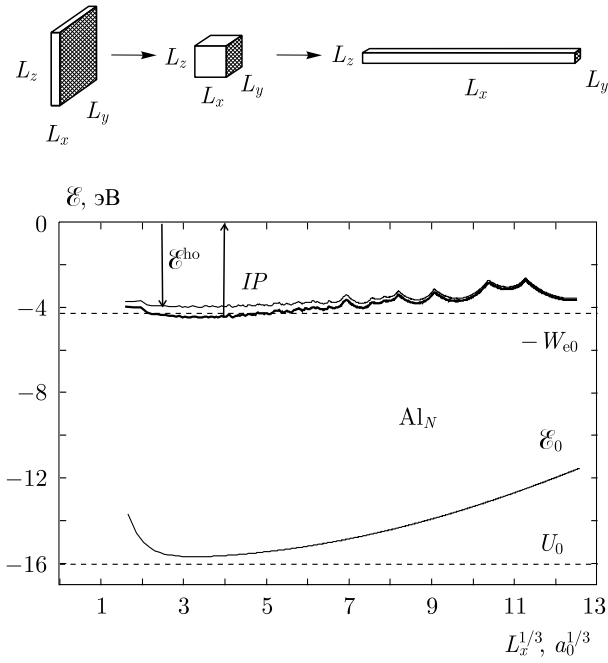


Рис. 7.10. «Эволюция» энергий электронов кластера-параллелепипеда Al_N при изменении его формы от пластины до нити [253]

Недавно в масс-спектрометре [262] установлены предельно минимальные числа атомов N , для которых еще возможно существование стабильных заряженных кластеров золота Au_N^{3-} ($N = 54$) и серебра Ag_N^{2-} ($N = 27$) при условии прилипания к ним 3-х и 2-х избыточных электронов. Эта задача обратна той, которая рассмотрена выше. Задано ΔN_e^* , а нужно найти соответствующее значение R (или N).

Для дальнейших вычислений использованы эмпирические данные: $W_{e0} = 4,23$ (5,1), 4,23, 2,75 эВ, $r_0 = 3,01$, 3,02, 3,99 a_0 , $\tau = 1134$, 780, 191 эрг/см², соответственно, для Au, Ag и Na. Здесь для простоты предполагалось равенство удельной поверхностной энергии и натяжения, которые на самом деле могут значительно отличаться¹⁾.

Формула Рэлея (7.39) дает примерно в 4–5 раз меньшие значения чисел атомов, входящих в критический кластер: $N_R \approx 9$ и 6 для Au_N^{3-} и Ag_N^{2-} , соответственно. Применение нашей

¹⁾ см. предыдущие параграфы этой главы.

модели к такой задаче заключается в поиске корня уравнения

$$IP^*(\Delta N_e^*, N) = -\mathcal{E}^{\text{ho}}(\Delta N_e^*, N) - \frac{e^2}{2C_{\text{eff}}(N)} (2\Delta N_e^* - 1) = 0. \quad (7.56)$$

При трактовке экспериментов по зарядению кластеров полезно использовать эффективную емкость $C_{\text{eff}} = R + \delta$. Введение небольшой величины δ обусловлено увеличением радиуса электронного зарядового облака. Впервые δ выделена при расчете поляризуемости в [73] и потенциала ионизации [125]. По результатам вычислений, в рамках стабильного желе, координат местоположения плоскостей изображений для различных кристаллографических поверхностей [178] можно построить усредненную зависимость $\delta(r_0) = 1,617 + 0,199(r_0/Z^{1/3} - 2,07) [a_0]$.

Необходимо отметить, что введение δ в (7.56) и (7.55) не является строгим. Формально эта процедура соответствует учету только δ/R^2 — хартриевской части следующей размерной поправки разложения энергии по $1/R$. Однако решение (7.56) чувствительно к этой величине.

Выражение (7.41) с указанной модификацией для $IP(\Delta N_e < 0)$ демонстрирует хорошую работоспособность при описании последовательных фотоионизационных актов больших кластеров Al_N в широком диапазоне $N = (2000-32000)$ [233]. Введение $C_{\text{eff}} = R + \delta$ лишь слегка ослабляет монотонные компоненты размерных зависимостей на рис. 7.8 и 7.9.

На рис. 7.11 приведена размерная зависимость $IP^*(\Delta N_e^*, N)$, вычисленная по (7.56) и по (7.43). Пересечение ее с горизонтальной осью указывает на искомое значение N . Как видно из рис. 7.11, квазиклассическая зависимость (7.43) и учет квантования уровней в (7.56) дают лучшее согласие с экспериментом, чем формула Рэлея. Заметим, что для Au необходимо использовать значение $W_{e0} = 5,1$ эВ, рекомендованное в [208]. Для Au_N^{2-} кластеры стабильны с $N > 20$. Однако, если использовать другое значение $W_{e0} = 4,3$ эВ, то решение (7.56) дает Au_{27}^{2-} и Au_{110}^{3-} . На особенности энергетики кластеров золота обращено внимание в работах [263, 264].

В заключение применим нашу схему вычислений к положительно заряженным кластерам Na_N^{n+} . В эксперименте [229] для $n = 3, 4, 5$, соответственно, установлены числа $N = 64, 123, 208$. В нашей схеме $N \equiv N_i + \Delta N_i^*$ и $n \equiv \Delta N_i^*$. Для вычисления критических размеров используем (7.46)–(7.48), в которых делаем замену $W_{e0} \rightarrow -\mathcal{E}^{\text{ho}}$, исключив μ_{e1} , $\mathcal{E}_{\text{coh}} = 1,13$ эВ, $IP(1) = 5,14$ эВ.

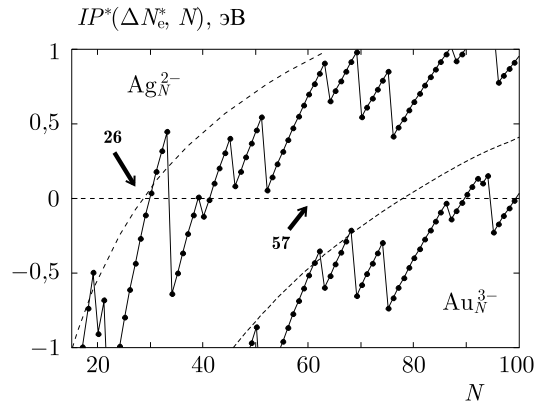


Рис. 7.11. Размерная зависимость потенциала ионизации (7.56) кластеров Au_N^{3-} и Ag_N^{2-} [253]. Штриховая линия — квазиклассическая зависимость IP (7.41). Экспериментальные значения N^* указаны стрелками

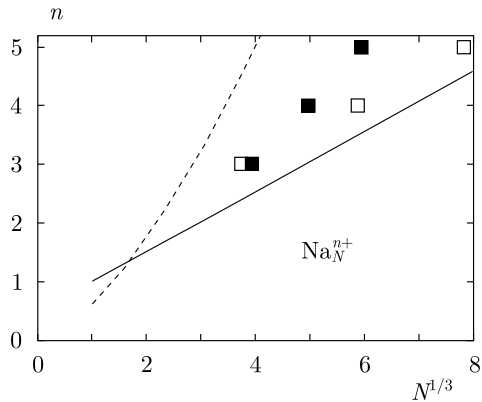


Рис. 7.12. Результаты вычислений для предельно положительно заряженных кластеров Na_N^{n+} [253]. Сплошная линия — квазиклассическая зависимость (7.46), пунктир — результат Рэля, \square — расчет с учетом квантования спектра, \blacksquare — эксперимент

На рис. 7.12 представлены результаты вычислений критических размеров Na_N^{n+} . Для малых кластеров возможно развитие событий по схеме Рэля, в которой $|Q_R| \propto N^{1/2}$. Квазиклассика неустойчивости приводит к $eZ\Delta N_i^* \propto N^{1/3}$. Рассчитанные значения N критических кластеров завышены по сравнению с наблюдаемыми значениями. Используя для анализа результаты рис. 7.10, можно предположить, что заряженные кластеры-кубики преимущественно деформируются в «параллелепипеды», из-

меняя размерность электронного газа. При этом спектр их \mathcal{E}^{ho} меняется не так существенно, как слагаемое, связанное с зарядением, благодаря росту емкости. При вытягивании кластера меняются его механические характеристики [147], а также энергия когезии. На это указывают эксперименты по деформации точечных контактов: с уменьшением размерности прочность контактов значительно увеличивается даже при комнатных температурах (см. следующую главу). Этими факторами возможно объяснить различие расчетных и экспериментальных зависимостей $\Delta N_i^*(N)$.

§ 6. Электрострикция кластеров

Исследования электронных свойств нанокмпозитов представляют интерес для современных технологий с целью создания, например, материалов, обладающих значительным сенсорным откликом и селективностью [265–268]. Одну из задач в этом направлении можно сформулировать и решить следующим образом.

Если в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ и конечной проводимостью поместить ансамбль разных частиц, то в этой системе возникнут процессы, способствующие выравниванию химических потенциалов компонентов. К таким процессам можно отнести испарение и конденсацию, либо обмен электронами. В дальнейшем рассматривается случай достаточно низких температур, когда выравнивание химических потенциалов электронов, например двух различных металлических шариков, происходит в результате туннельного перехода электронов¹⁾. В этом случае один шарик приобретает заряд $-e\Delta N$, а другой $+e\Delta N$.

Энергия заряженного ΔN избыточными электронами кластера имеет вид (5.25). Изменение энергии ΔE двух кластеров с радиусами R_1, R_2 и химических потенциалов электронов $\mu_1(\epsilon, R_1), \mu_2(\epsilon, R_2)$ за счет взаимного заряжения и последующей электрострикции ($R_k = R_{0k} + \Delta R_k$) равно [91]

$$\Delta E = \phi \Delta N + \frac{(\pm e \Delta N)^2}{2\epsilon} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + 6\pi \sum_{k=1,2} B_k R_{0k} (\Delta R_k)^2; \tag{7.57}$$

здесь введена величина $\phi = \mu_2(\epsilon, R_2) - \mu_1(\epsilon, R_1) < 0$. Первое слагаемое в (7.57) всегда отрицательно по знаку, последнее

¹⁾ Заряжение сферических гранул и прыжковый транспорт рассматривались в работах [7] и [269].

слагаемое представляет собой суммарную энергию деформации обеих сфер, где B_k — модули упругости металлов.

Выразим количество перетекающих электронов через взаимную емкость C и ϕ , $\Delta N = C|\phi|/e^2$. Тогда сумма первых двух слагаемых в (7.57) будет равна $(-C\phi^2/2e^2)$. Теперь, учитывая зависимость всех членов в (7.57) от R_k , из условия абсолютного минимума,

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial R_1} = 0, \quad \frac{\partial \Delta E}{\partial R_2} = 0, \quad (7.58)$$

можно определить относительные деформации $x_k \equiv \Delta R_k/R_{0k}$ [113, 270]. Поскольку заряд на частице зависит от ее энергии, а та зависит от деформации, то вместо обычного расширения частицы (нормальной электрострикции) не исключено и сжатие.

Для демонстрации этого утверждения удобно рассмотреть частный случай, когда частицы имеют близкие радиусы R и приготовлены из одного того же металла, $\mu_{01}(\varepsilon) = \mu_{02}(\varepsilon)$, $\mu_k = \mu_{0k} + \mu_{1k}/R_k$. Тогда решение системы уравнений (7.58) можно провести аналитически и свести к простому виду:

$$x_1 = \varepsilon \mu_1 \frac{R_{01} - R_{02}}{24\pi B R^5} = -x_2. \quad (7.59)$$

Это выражение хорошо демонстрирует возможность аномалии в электрострикции: при взаимозарядении системе энергетически выгодно, если один из шариков будет сжиматься, а другой — растягиваться. Знак в (7.59) зависит от того какой первоначальный радиус больше. Область применимости формулы (7.59) ограничена значениями $|\Delta N| \geq 1$.

Вначале обсудим влияние окружающей диэлектрической среды на работу выхода электронов, $W_0 = -\mu_0(\varepsilon)$, из частицы. Исходя из косвенных экспериментальных измерений [221], работа выхода уменьшается с ростом ε . В работе [350] проделаны вычисления работы выхода электронов для цилиндрических нанопроволочек щелочных металлов, погруженных в диэлектрик. Следуя этим результатам, она уменьшается на 20% при увеличении ε от 1 до 4. Уменьшение связано, главным образом, с изменением значения электростатического дипольного барьера, вклад которого в работу выхода составляет до 30% в металлах. Следовательно, эта цифра и является верхней границей изменения работы выхода, т.е. зависимость $\mu_0(\varepsilon)$ является достаточно слабой и в наших оценках ею можно пренебречь.

Для вычислений использованы данные предыдущих параграфов, в том числе и значение $\mu_1 \simeq 1,9 \text{ эВ} \times a_0$ [131]. Квантование спектра не учитывается. Рассмотрим несколько примеров.

На рис. 7.13 приведены расчетные зависимости деформации шариков Na. Один из них имеет радиус $R_{01} = 30 a_0$.

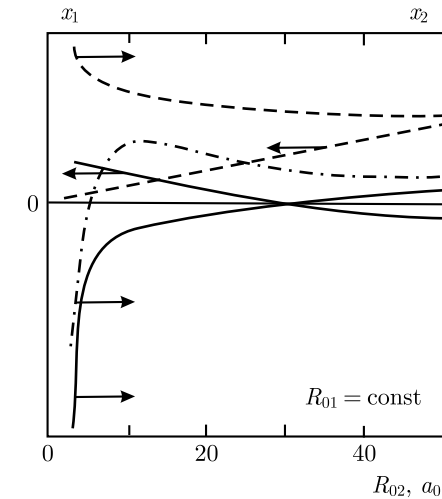


Рис. 7.13. Качественные зависимости $x_k(R_{02})$ [113, 270]. Сплошные линии — зависимости для шариков Na ($\varepsilon = 10$, $R_{01} = 30 a_0 \Rightarrow x_1(3) \simeq 8 \cdot 10^{-6}$, $x_1(50) \simeq -1,1 \cdot 10^{-6}$, $x_2(3) \simeq -5 \cdot 10^{-2}$, $x_2(50) \simeq 2 \cdot 10^{-7}$). Штриховые линии — $x_1(R_{02})$ для шариков Na и Cs ($\varepsilon = 10$, $R_{01} = 50 a_0$ (Na) $\Rightarrow x_1(3) \simeq 2 \cdot 10^{-6}$, $x_1(50) \simeq 2 \cdot 10^{-5}$, $x_2(3) \simeq 2 \cdot 10^{-2}$, $x_2(50) \simeq 3 \cdot 10^{-5}$). Штрихпунктирная линия — $x_2(R_{02})$ в той же системе, но при $\varepsilon = 1$

Затем рассматривался обмен электронами между ним и шариками с $R_{02} = 3, 4, 5, \dots, 50 a_0$. Аналогично и для другой системы — для шарика Na ($R_{01} = 50 a_0$) и набора шариков Cs. В поведении этих зависимостей явно наблюдается область отрицательных деформаций (сжатия). Аналогичные вычисления для системы Al ($R_{01} = 100 a_0$) и набором кластеров Na показывают, что натриевый кластер может испытывать как сильное сжатие (до 16%), так и сильное растяжение (до 30%), являясь при этом перезаряженным. Однако перезаряженному состоянию частицы соответствует конечное время жизни, и если ионная подсистема успевает релаксировать, то электрострикция может иметь другие особенности. На рисунке представлены также рассчитанные зависимости для системы Na и Cs. Как видно из этого рисунка, при $\varepsilon = 10$ сжатие частицы Cs отсутствует, оно наблюдается при $\varepsilon \leq 5$. В последнем случае используемая электростатическая модель неприменима, так как $|\Delta N| \leq 1$.

Взаимное заряджение может происходить и в том случае, если частицы имеют одинаковый объем, но разную форму, вследствие различия работы выхода (см. рис. 7.10).

Как показано Беллом, упругие модули многих металлов (поликристаллов) квантуются [271]. Не вызывает сомнения, что этот эффект должен иметь место и для поликристаллических наночастиц.

Если же это монокристаллы с малой плотностью дефектов, то в них при соответствующих гидростатических деформациях возможен топологический переход $2^{1/2}$ рода, как и в однородных металлах. Такие переходы происходят в массивных некубических кристаллах In, Tl, Re. При одноосных деформациях электронно-топологический переход Лифшица возможен для кристаллов любой симметрии [272]. Одноосные деформации в заряженных наночастицах могут возникать при отклонении ее формы от сферической. Для Na и Al критические значения $x_{cr} \simeq 0,2-0,05$ и $x_{cr} \simeq 0,006-0,012$ в случае растяжения и сжатия вдоль определенных кристаллографических направлений [273, 274]. При $x = x_{cr}$ в энергетическом спектре электронов возникает щель и упругие модули и хипотенциалы скачкообразно возрастают. Для простых металлов этот скачок примерно равен μ_0 . Таким образом, электронно топологический переход может повышать порог кулоновского взрыва монокристаллических наночастиц.

§ 7. Низкочастотное оптическое поглощение

Оптические измерения являются традиционно одним из прямых способов наблюдения свойств металлических [275] и полупроводниковых [276] частиц малых размеров. Размерные зависимости характеристик кластеров определяют свойства дисперсных сред, а их исследования важны при разработке оптически эффективных покрытий [4, 5, 8, 217, 218]. Например, по тормозному излучению низкоэнергетичных электронов на частицах конденсированной дисперсной фазы в плазме [277] и на металлических кластерах [278] можно проводить диагностику среды.

Измерения инфракрасного поглощения металлическими частицами радиусом $R = 1-10$ нм в области частот $\tilde{\nu} = 10-100$ см⁻¹ обнаружили аномалию, на порядки величин превышающую оценку электрического дипольного поглощения [279]. В последующих экспериментах [280, 282-284] измерялся коэффициент поглощения γ специально приготовленных диэлектрических «таблеток», содержащих суспензию частиц примерно сферической формы и одинакового радиуса. Величина $\eta = (4/3)\pi R^3 n_c$

характеризует долю наночастиц с концентрацией n_c в диэлектрической матрице. Если $\eta \ll 1$, то корреляцией между частицами можно пренебречь и $\gamma(R, \tilde{\nu}) = n_c \sigma(R, \tilde{\nu})$, где $\sigma(R, \tilde{\nu})$ — сечение поглощения волны частицей.

В работе [281] из экспериментальных данных [280, 282, 283], полученных при температуре $T = 4,2$ К, по специальной методике выделены значения безразмерного фактора поглощения $K_{\text{eff}} = \sigma(R, \tilde{\nu})/\pi R^2$ (см. рис. 7.14). В работе [281] экспериментальные зависимости $K_{\text{eff}}(\nu)$ объясняются наличием «электрооптического» эффекта, аналогичного эффекту Франца–Келдыша в полупроводниках при наличии внешнего, постоянного электрического поля. Предполагалось, что роль внешнего поля, стимулирующего поглощение электромагнитной волны, выполняет «собственное» электрическое поле поверхностного слоя. Однако это поле, как известно из расчетов методом функционала плотности, сосредоточено в узком поверхностном слое. Оно охватывает только внешнюю координационную сферу атомов, экспоненциально убывая по обе стороны поверхности. Поэтому для частиц, содержащих уже несколько координационных сфер, этим эффектом можно пренебречь.

Простые вычисления показывают, что в поглощении аномалии нет, а экспериментальные зависимости [281] удовлетворительно интерпретируются в рамках классической электродинамики, учитывая магнитное дипольное поглощение и диффузное рассеяние электронов на стенках частицы.

Несмотря на то, что электромагнитному поглощению частиц посвящено множество теоретических исследований [285-290], предсказанные размерные и частотные зависимости $\sigma(R, \tilde{\nu})$ оказались сильно преувеличенными [5]. Это относится, главным образом, к попыткам выявить квантовые эффекты в дипольном поглощении. Для гелиевых температур квантованием уровней в частицах можно пренебречь уже при $R > 1,5$ нм (во всяком случае учет квантования приведет к появлению коэффициента, равного 5-10, но не к изменению на порядки величин). Доля поверхностных атомов определяется отношением площади поверхности частицы к ее объему и является малозаметной величиной для частиц радиусом $R > 2$ нм. Энергетика таких частиц может быть описана квазиклассически. Квазиклассический подход [291] хорошо зарекомендовал себя при описании фотоэмиссии из малых частиц серебра и золота, детально исследованной экспериментально [292].

Рассмотрим поглощение инфракрасного излучения малыми частицами, размеры которых меньше длины свободного пробега

электронов в массивном металле (при комнатной температуре для Al — это 30 нм [293]) и много меньше длины электромагнитной волны. В этом случае поле на масштабе частицы является однородным и для оценки пригодна теория Ми [296]. Сечение поглощения частицы определяется комплексными электрической α_e и магнитной α_m поляризуемостями,

$$\sigma = \frac{4\pi w}{c} \Im(\alpha_e + \alpha_m), \quad (7.60)$$

где c — скорость света в вакууме, а знак \Im обозначает мнимую часть. Для плотноупакованных сферических частиц поверхность частицы имеет, по крайней мере, «шероховатость» атомного масштаба и диффузное рассеяние электронов на стенках является физически разумным [290]. Эффективная частота столкновений электронов в частице равна

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{v_F}{R}, \quad (7.61)$$

где τ_0 — время релаксации электрона в массивном металле, v_F — скорость электронов на поверхности Ферми. Оценки показывают, что для исследуемых размеров частиц при $T = 295$ К эффективная частота столкновений определяется в равной степени электрон-фононным рассеянием в объеме [293] и рассеянием электрона на стенках, а при $T = 4$ К — только вторым слагаемым в (7.61).

Вдали от плазменного резонанса ($w \ll w_p$), используя (7.60) и определение диэлектрической функции,

$$\varepsilon = 1 - \frac{w_p}{\left[w^2 + \frac{iw}{\tau_{\text{eff}}} \right]},$$

имеем

$$K_{\text{eff}} = \frac{12\pi\tilde{\nu}^2 cR}{\sigma_D} \left(1 + \frac{16\pi^2 R^2 \sigma_D^2}{90Ac^2} \right), \quad (7.62)$$

где σ_D — статическая проводимость, $w_p^2 = 4\pi\bar{n}e^2/m$, \bar{n} — концентрация электронов, коэффициент A равен 1 и $w^2\tau_{\text{eff}}^2$ для $w\tau_{\text{eff}} \ll 1$ и $w\tau_{\text{eff}} \gg 1$, соответственно.

Результат для $w\tau_{\text{eff}} \ll 1$ уже получен при расчете коэффициента поглощения γ [289] по теории Максвелла–Гарнета при условии малой концентрации металлических частиц в диэлектрической матрице в линейном по $\eta \ll 1$ приближении. Второе слагаемое в (7.62) соответствует магнитному дипольному поглощению (вихревым токам) и примерно равно $(R/22r_s)^4$. Для

частиц Al при $R > 2$ нм магнитная часть поглощения в (7.62) превалирует над электрической.

На рис. 7.14 приведены данные вычислений по формуле (7.62). Можно отметить количественное согласие расчетных

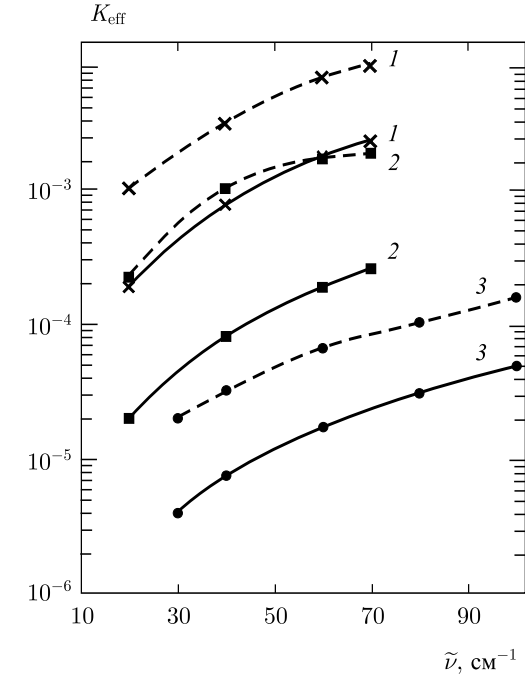


Рис. 7.14. Зависимость фактора поглощения от частоты для частиц: 1 — золота ($R = 70$ нм), 2 — серебра ($R = 40$ нм), 3 — алюминия ($R = 18,3$ нм). Сплошные линии — расчет по формуле (7.62) [294, 295], пунктир — экспериментальные зависимости, взяты из [281]

и экспериментальных кривых. Неплохо воспроизводится частотная зависимость $K_{\text{eff}}(\tilde{\nu})$. Наблюдается также слабая температурная зависимость K_{eff} , что соответствует результатам измерения [281]. Для сравнения нами проведены также оценки по формуле

$$K_{\text{eff}} = \frac{12B\pi^2\tilde{\nu}^2 cR^2}{v_F}, \quad (7.63)$$

которая следует из расчетов квантовых эффектов в дипольном сечении поглощения [287], если пренебречь корреляциями между одноэлектронными уровнями энергии; $B \approx 3$ (здесь учтен также пропущенный ранее множитель 2π). Следует отметить удовлетворительное согласие этих оценок с экспериментальными

ми данными. Однако выражение (7.63) не учитывает наличия вихревых токов. Следовательно, роль электрического дипольного поглощения здесь явно переоценена.

В ближнем ИК диапазоне для $\lambda = 1$ мкм в [281] приведена размерная зависимость мнимой части удельной динамической поляризуемости α_2 для напыленных на кварцевую подложку малых частиц серебра, в интервале радиусов $R = (1,5-8)$ нм. Пересчитывая $K_{\text{eff}} = 8\pi R\sqrt{\varepsilon_m}\alpha_2/3\lambda$, получаем «экспериментальные» значения $K_{\text{eff}}(R) = 0,03$ и $0,04$ для $R = 1,5$ и 8 нм, соответственно. Здесь $\varepsilon_m = (1 + \varepsilon_k)/2$, где $\varepsilon_k = 2,38$ — диэлектрическая проницаемость кварца.

Размерная зависимость $K_{\text{eff}}(R)$ в данной области частот в опытах фактически отсутствует. Формула (7.63) приводит к зависимости $K_{\text{eff}}(R) \propto R^2$. С другой стороны, для режима высоких частот и низких температур при $w\tau_{\text{eff}} \gg 1$ формулы (7.62) и (7.61) указывают на слабую размерную зависимость $K_{\text{eff}}(R)$, так как роль вихревых токов при малых R не настолько значительна как в предыдущем случае. В результате наших оценок имеем $K_{\text{eff}}(R) \approx (1 \text{ и } 1,5) \cdot 10^3$ для $R = 1,5$ и 8 нм, соответственно. Эти величины примерно в 30 раз меньше экспериментальных значений, между тем как зависимость $K_{\text{eff}}(R) \approx \text{const}$ качественно воспроизводится. Количественное различие может быть обусловлено, как несферичностью формы частиц [297], размытостью их поверхности [298] так и наличием на них окисной пленки [299].

Глава 8

ЭНЕРГЕТИКА ПЛЕНОК И НИТЕЙ

§ 1. Введение

Перспектива использования низкоразмерных структур в нанотехнологиях стимулирует многочисленные исследования их физических свойств (см., например [13, 18, 300–316]).

Недавно [317] впервые были проведены измерения работы выхода электронов из пленок Ag в количестве монослоев от 1 до 24 на подложке Fe(100). Магические значения толщин, которым соответствуют максимумы работы выхода, равнялись 3, 7, 12–15, 21–23 монослоев. В другой работе экспериментально также обнаружены магические числа для высот h островков Pb на поверхности Cu(111). Исследования наиболее вероятных высот проведены с помощью СТМ вплоть до $h = 23$ монослоя. Островки имели диаметр примерно 500 \AA , тем самым обеспечивая одномерное квантование спектра в островках. Магические значения $h = 4, 6, 8; 11, 15, 17; 20, 22$ объясняются [318] не только таким квантованием, но и специфическими особенностями зонной структуры Cu(111).

В экспериментах [319, 320], проведенных на микросужениях, сформированных в двумерных электронных слоях, был обнаружен эффект скачкообразного изменения контактанса в зависимости от сужения, ширина которого регулировалась напряжением на затворе. Этот эффект исследовался в деталях [322–324], включая моделирование одномерных металлических, углеродных контактов и нанотрубок (см., например, [325–329]).

Варианты аналитического подхода к определению плотности состояний и энергии Ферми в модели свободных электронов для металлических пленок были предложены авторами работ [330] и [7]. Использованное правило суммирования Эйлера–Маклорена позволило провести аналитические вычисления только в модели бесконечно высокого поверхностного барьера. В рамках тех же представлений для пластинки указано на возможность кван-

тования контактной разности потенциалов [331] и дано объяснение скачков кондактанса и упругой силы точечного одномерного контакта [197, 332–334], обнаруженных экспериментально [335, 336]. Однако определение работы выхода электронов выходит за рамки этой простейшей модели.

Работа выхода электронов из пленки, по-видимому, впервые вычислена Шульте [337]. Работа выхода осциллировала вблизи своего среднего значения, не зависящего от толщины пленки. Критика использованных приближений в этой работе дана в [338]. Последующие детальные вычисления (в том числе и *ab initio*) не дают однозначного ответа о характере размерной зависимости работы выхода изолированных пленок и нитей, а ее осцилляции получаются нефизически большими [339–344].

В эксперименте [335] (см. рис. 8.1) исследования точечного контакта золотых образцов в процессе его «удлинения» вплоть до разрыва показали, что осцилляции его упругих констант возникают одновременно со скачкообразным изменением кондактанса. «Размерность» контакта должна меняться во время размыкания цепи. И если в момент образования контакта, его можно представить как пластинку, «вставленную» в контакт, то в момент разрыва — это проволочка или нить. Таким образом в эксперименте следует говорить о переходе от $2D$ (или $0D$) к $1D$ открытой электронной системе.

В данной главе излагается аналитическая теория размерно-зависящих энергетических и силовых характеристик металлической пластинки в рамках элементарных одночастичных представлений, без применения формулы суммирования Эйлера–Маклорена. Простая модель позволяет исправить или уточнить предыдущие теории и рассчитать размерные осцилляции работы выхода и упругой силы. Предположение наличия идеальной пластической деформации дает возможность считать объем пластинки при растяжении постоянным, что позволяет провести сравнение с результатами эксперимента [335]. Тепловые эффекты не учитываются.

В модели свободных электронов и конечной глубины потенциальной ямы для протяженной пластины толщиной L проведено аккуратное разложение энергетических характеристик по степеням $1/L$. Дан анализ ошибок, возникающих в каждом порядке разложения. По точным формулам рассчитаны размерные зависимости работы выхода электронов и упругой силы для пластинок Al, Au, Ag и Na. Утверждается, что работа выхода электронов из низкоразмерных металлических структур всегда меньше работы выхода из полубесконечного металла [345].

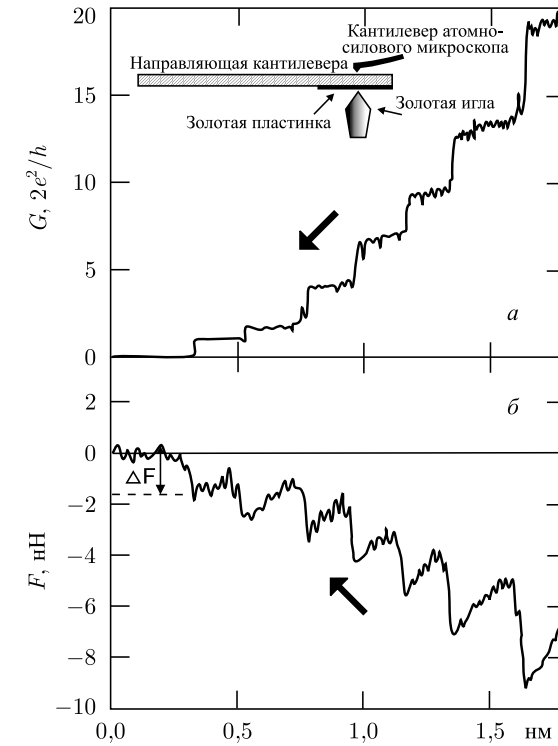


Рис. 8.1. Зависимость кондактанса G (а) и деформационной силы F (б), возникающей при постепенном разрыве «точечного» контакта между золотыми электродами [335], от удлинения контакта. Левый край горизонтальной оси соответствует разрыву контакта

Рассчитаны также размерные зависимости плотности состояний, работы выхода электронов и упругой силы изолированной тонкой металлической нити конечной длины с квадратным поперечным сечением до и после приведения ее в контакт с массивными берегами. Получены размерные осцилляции контактной разности потенциалов и упругой силы [346–349]. Значение силы, связанной с отрывом последнего атома удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями для золотого контакта.

§ 2. Формулировка задачи

Исследуется тонкая металлическая пленка, толщина которой L_z , порядка фермиевской длины волны λ_{F0} , намного больше других размеров, $L_x \gg L_z$, $L_y \gg L_z$, так что дискретность спектра

проекций импульса электрона p_x и p_y не имеет никаких наблюдаемых последствий. Для типичной концентрации электронов в металле $\lambda_{F0} \simeq 0,5$ нм.

Профиль потенциальной энергии электронов внутри пластины в первом приближении можно представить в виде прямоугольного потенциального ящика со сторонами L_x , L_y , L_z и постоянной глубины $U_0 < 0$. В результате решения уравнения Шредингера для такого потенциала получается набор волновых чисел электрона $k_{xj} = 2\pi j/L_x$, $k_{ys} = 2\pi s/L_y$, $j, s = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ и k_{zi} , $i = 1, 2, 3, \dots$, которые являются корнями уравнения

$$k_{zi}L_z = -2 \arcsin(k_{zi}/k_0) + \pi i, \quad (8.1)$$

где $\hbar k_0 = \sqrt{-2mU_0}$, m — масса электрона.

Набор волновых чисел определяет значения энергии электрона:

$$E_p = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{xj}^2 + k_{ys}^2 + k_{zi}^2).$$

Так как $E_p < |U_0|$, то количество возможных состояний электрона ограничено.

Удобно перейти к безразмерным величинам, выбрав в качестве единицы энергии $|U_0|$, а единицу длины k_0^{-1} . Введем обозначения:

$$\begin{aligned} \xi_{xj} &= k_{xj}/k_0, & \xi_{ys} &= k_{ys}/k_0, & \xi_i &= k_{zi}/k_0, \\ l_x &= k_0 L_x/2\pi, & l_y &= k_0 L_y/2\pi, & l &= k_0 L_z/\pi. \end{aligned}$$

При таком выборе единиц энергия может быть интерпретирована как квадрат радиуса-вектора состояния в ξ -пространстве: $\xi_p^2 = \xi_{xj}^2 + \xi_{ys}^2 + \xi_i^2$, причем $\xi_p \leq 1$.

Уравнение (8.1) приобретает вид

$$l\xi_i = -\frac{2}{\pi} \arcsin \xi_i + i. \quad (8.2)$$

Заметим, что не только корни уравнения (8.2), но и число уровней в потенциальной яме полностью определяется шириной l : $i_{\max} = [l] + 1$, где $[a]$ означает целую часть a . Найдем, как распределены состояния электронов.

§ 3. Плотность состояний в ξ -пространстве

Оценим интервал $\Delta\xi$ изменения величины ξ_z с учетом того, что промежуток между двумя последовательными значениями квазинепрерывного спектра ξ_x и ξ_y мал: $\Delta\xi_x = \xi_{xj+1} - \xi_{xj} = 1/l_x$,

$\Delta\xi_y = 1/l_y$. Из уравнения (8.2) находим, что при интересующих нас достаточно больших l интервал изменения величины ξ_z

$$\Delta\xi \approx l^{-1}. \quad (8.3)$$

При оговоренных нами соотношениях между размерами пленки из (8.3) следует, что $\Delta\xi \gg \Delta\xi_x, \Delta\xi_y$. Получается, что возможные состояния электрона $\{\xi_{xj}, \xi_{ys}, \xi_i\}$ образуют в ξ -пространстве систему параллельных плоскостей $\xi_z = \xi_i$, причем плотность распределения состояний на всех плоскостях одинакова и составляет

$$\sigma = \frac{2}{\Delta\xi_x \Delta\xi_y} = 2l_x l_y. \quad (8.4)$$

Множитель 2 учитывает два возможных значения проекции спина электрона.

Заполнение состояний электронами начинается с точки $\{0, 0, \xi_1\}$ и осуществляется в порядке возрастания радиуса-вектора, т. е. роста энергии состояний. В результате оказывается, что все занятые электронами состояния заключаются в области ξ -пространства, ограниченной плоскостью $\xi_z = \xi_1$ и полусферой радиусом $\xi_F = \sqrt{E_F/|U_0|}$, где E_F — энергия Ферми, равная максимальной энергии занятых состояний.

Занятые состояния распределены с плотностью σ на кругах, образованных пересечением полусферы Ферми с плоскостями $\xi_z = \xi_i$, $i = 1, 2, \dots, i_F$ (см. рис. 8.2). Площадь этих кругов $S_i =$

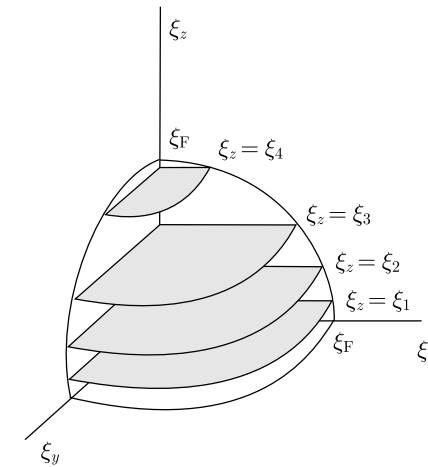


Рис. 8.2. Геометрическая схема заполнения электронных состояний в ξ -пространстве [345]

$= \pi(\xi_F^2 - \xi_i^2)$. Число занятых состояний, совпадающее с числом валентных электронов в пленке,

$$N = \sigma \sum_{i=1}^{i_F} S_i = 2l_x l_y \sum_{i=1}^{i_F} \pi(\xi_F^2 - \xi_i^2), \quad (8.5)$$

где i_F — это число заполненных уровней в потенциальном ящике.

Число занятых состояний, отнесенное к единичному объему,

$$\nu \equiv \frac{N}{l_x l_y l} = \frac{2\pi}{l} \left(i_F \mathcal{E}_F - \sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^2 \right), \quad (8.6)$$

где для энергии Ферми использовано обозначение

$$\mathcal{E}_F \equiv E_F / |U_0| = \xi_F^2.$$

По определению, плотность состояний $D(E)$ — число состояний, приходящееся на единичный интервал энергии вблизи значения E и отнесенное к единичному объему металла. Чтобы получить эту величину, представим (8.6) в виде

$$\nu = \frac{2\pi}{l} \left(i_{\mathcal{E}} \mathcal{E} - \sum_{i=1}^{i_{\mathcal{E}}} \xi_i^2 \right), \quad (8.7)$$

и будем интерпретировать ν как число состояний (на единицу объема) с энергией, не превышающей \mathcal{E} . Здесь $i_{\mathcal{E}}$ — это номер наибольшего из корней ξ_i уравнения (8.2), удовлетворяющих условию $\xi_i^2 \leq \mathcal{E}$. Функция $i_{\mathcal{E}}(\mathcal{E}) = \text{const}$ внутри каждого интервала (ξ_i^2, ξ_{i+1}^2) , $i = 1, 2, \dots, [l]$, и изменяется на 1 на границах этих интервалов.

Из (8.2) находим, что

$$i_{\mathcal{E}} = l\xi_i + \frac{2}{\pi} \arcsin \xi_i.$$

Подставляя сюда ξ_i в порядке возрастания номера i , получаем последовательность натуральных чисел. Позволим ξ принимать любые значения в пределах от ξ_1 до 1 и образуем целочисленную возрастающую функцию. В точках $\xi = \xi_i$ значение функции увеличивается на 1, а в промежутках между этими точками не изменяется. Подставляя $\xi = \sqrt{\mathcal{E}}$, получаем

$$i_{\mathcal{E}} = \left[l\sqrt{\mathcal{E}} + \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\mathcal{E}} \right], \quad \xi_1^2 \leq \mathcal{E} \leq 1. \quad (8.8)$$

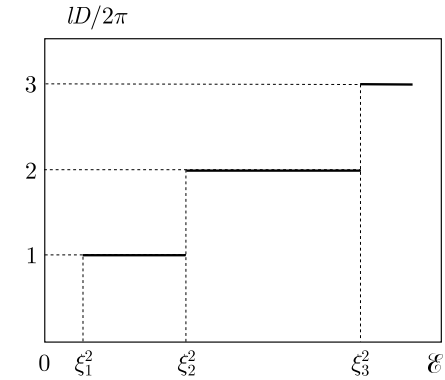


Рис. 8.3. Плотность состояний в ξ -пространстве [345]

Находим $D(\mathcal{E}) = d\nu/d\mathcal{E}$, дифференцируя (8.7) при $i_{\mathcal{E}} = \text{const}$. Далее используем (8.8) и возвращаемся к обычным единицам. В результате получаем ($V = L_x L_y L_z$)

$$D(E) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE} = \frac{m}{\pi \hbar^2 L_z} \left[\frac{L_z \sqrt{2mE}}{\pi \hbar} + \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\frac{E}{|U_0|}} \right] \quad (8.9)$$

(см. рис. 8.3). Напомним, что в (8.9) и (8.3) $[a]$ обозначает целую часть a .

§ 4. Размерный характер энергии Ферми

Из формулы (8.6) следует выражение

$$\mathcal{E}_F = \frac{1}{i_F} \left(\frac{\nu l}{2\pi} + \sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^2 \right). \quad (8.10)$$

Используя (8.8), получим для числа заполненных уровней:

$$i_F = \left[l\sqrt{\mathcal{E}_F} + \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\mathcal{E}_F} \right]. \quad (8.11)$$

Будем считать в дальнейшем, что концентрация электронов в пластинке не зависит от ее размеров:

$$\frac{N}{V} = \frac{k_0^3}{4\pi^3} \nu = \bar{n}. \quad (8.12)$$

При фиксированном значении глубины ящика это означает, что $\nu = \text{const}$.

Обращаясь к уравнению (8.2), легко видеть, что его корни ξ_i определяются исключительно величиной l . Поэтому в

соотношениях (8.10) и (8.11) зависимость от глубины потенциального ящика проявляется только в значении параметра ν . Таким образом, этот единственный параметр определяет и концентрацию валентных электронов, и глубину потенциальной ямы. Размерную зависимость энергии Ферми $\mathcal{E}_F(l)$ можно найти путем совместного решения уравнений (8.10) и (8.11) при дополнительном условии $\nu = \text{const}$.

Все части соотношения (8.10) допускают простую геометрическую интерпретацию в ξ -пространстве. Из определения $\nu \equiv N/l_x l_y l$ и формулы (8.5) следует, что $S = \nu l/2$, где $S = \sum_{i=1}^{i_F} S_i$ — общая площадь, занимаемая валентными электронами (суммируются площади кругов на рис. 8.2). Тогда $\frac{\nu l}{2\pi} = \sum_{i=1}^{i_F} \rho_i^2$, где ρ_i — радиус i -го круга. Соотношение (8.10) можно рассматривать как результат суммирования, примененного к очевидному равенству $\xi_F^2 = \rho_i^2 + \xi_i^2$.

Подставляя $\bar{n} \equiv k_{F0}^3/3\pi^2$ в формулу (8.12) (k_{F0} — волновое число фермиевских электронов неограниченного металла), обнаружим, что

$$\nu = \frac{4}{3} \pi \xi_{F0}^3, \quad (8.13)$$

где $\xi_{F0} \equiv k_{F0}/k_0$, т.е. величина ν равна удвоенному объему полусферы Ферми в ξ -пространстве, в предельном случае $l \rightarrow \infty$, и $\nu = 2S/l$. Видно, что с ростом l общая площадь кругов увеличивается, тогда как расстояние между соседними кругами уменьшается (см. (8.3)). Отсюда следует неизбежный вывод, что с ростом l растет число кругов i_F , т.е. электроны заполняют все новые и новые уровни в потенциальном ящике.

Положим $i_F = \text{const}$. Из формулы (8.10) получаем

$$\frac{d\mathcal{E}_F}{dl} = \frac{1}{i_F} \left(\frac{\nu}{2\pi} + \frac{d}{dl} \sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^2 \right), \quad (8.14)$$

Для того, чтобы выяснить, как меняются корни уравнения (8.2) при изменении l , дифференцируем его обе части и находим, что

$$\frac{d}{dl} \xi_i^2 = - \frac{2\xi_i^2}{l + \frac{2}{\pi\sqrt{1-\xi_i^2}}} \leq 0. \quad (8.15)$$

Равенство здесь достигается только в пределе $l \rightarrow \infty$, когда $\xi_i \rightarrow 0$ при всех значениях i .

С ростом l круги на рис. 8.2 опускаются. Скорость опускания постепенно уменьшается, так что нижние круги движутся медленнее верхних. В результате расстояние между кругами сокращается и увеличивается их число i_F . Оно возрастает на 1 каждый раз при таких значениях l , когда имеет место равенство $\mathcal{E}_F = \xi_{i_F+1}^2$ (как это легко заметить из формулы (8.11)). Процесс опускания кругов сопровождается «пульсацией» полусферы Ферми. Ее радиус $\xi_F = \sqrt{\mathcal{E}_F}$ попеременно то увеличивается ($d\mathcal{E}_F/dl > 0$), то уменьшается ($d\mathcal{E}_F/dl < 0$), имея тенденцию в среднем к уменьшению.

Исследуем поведение функции $\mathcal{E}_F(l)$ в точках, где увеличивается число занятых уровней, $i_F \rightarrow i_F + 1$. Соответствующее значение l обозначим l_{i_F+1} . Пусть \mathcal{E}_F^- — это предел функции $\mathcal{E}_F(l)$ при $l \rightarrow l_{i_F+1}$ слева, а \mathcal{E}_F^+ — предел при $l \rightarrow l_{i_F+1}$ справа. Их разность:

$$\mathcal{E}_F^+ - \mathcal{E}_F^- = \frac{\xi_{i_F+1}^2 - \mathcal{E}_F^-}{i_F + 1}.$$

В точке $l = l_{i_F+1}$, как было отмечено выше, $\xi_{i_F+1}^2 = \mathcal{E}_F^-$, поэтому $\mathcal{E}_F^- = \mathcal{E}_F^+$, что означает непрерывность функция $\mathcal{E}_F(l)$. С ее производной дело обстоит иначе.

Обозначим $d\mathcal{E}_F^\pm/dl = \lim_{l \rightarrow l_{i_F+1} \pm 0} d\mathcal{E}_F/dl$. Их разность

$$\frac{1}{i_F + 1} \frac{d}{dl} (\xi_{i_F+1}^2 - \mathcal{E}_F^-) \leq 0,$$

В точках $l = l_{i_F+1}$ производная $d\mathcal{E}_F/dl$ испытывает скачок, причем величина скачка уменьшается с ростом l , так как при возрастании l число заполненных уровней i_F также растет.

Найдем предел функции $\mathcal{E}_F(l)$ при $l \rightarrow \infty$. Из (8.2) следует, что при $l \rightarrow \infty$ величина $\xi_i \rightarrow 0$, так что первым слагаемым в правой части можно пренебречь по сравнению с i . Тогда получаем $\xi_i = i/l$. Сумма в (8.10) легко вычисляется, и

$$\mathcal{E}_F = \frac{\nu}{2\pi} \frac{l}{i_F} + \frac{1}{6l^2} (2i_F^2 + 3i_F + 1).$$

Для больших l из (8.11) следует, что

$$i_F \approx l\sqrt{\mathcal{E}_F}, \quad (8.16)$$

т. е. i_F и l — величины одного порядка. Используя (8.16) и (8.13), в пределах выбранной нами точности получаем $\mathcal{E}_F = \mathcal{E}_{F0}$. Асимптотический вид функции $\mathcal{E}_F(l)$ при больших l будет определен позднее разложением в ряд по степеням $1/l$.

§ 5. Работа выхода электронов

Как уже отмечалось, минимальное значение L_z соответствует пленке толщиной примерно в один атом. Оценим минимальное значение l . Для этого используем $l = L_z \sqrt{2m|U_0|}/(\pi\hbar)$, $L_z = 0,5$ нм и определение (7.49): $|U_0| = 3,50$ и $15,94$ эВ для Cs и Al, соответственно. В результате получаем $1,6 < l_{\min} < 3,5$. В дальнейшем мы будем считать величину $1/l$ малой и использовать для расчета энергии Ферми разложение в ряд по степеням $1/l$.

Обозначим $\alpha \equiv 1/l$. Зависимость $\xi_i(\alpha)$ задана в неявном виде при помощи соотношения (8.2):

$$\frac{\xi_i}{\alpha} = -\frac{2}{\pi} \arcsin \xi_i + i. \quad (8.17)$$

Ищем ξ_i в виде разложения

$$\xi_i = \xi_i|_{\alpha=0} + \xi_i'|_{\alpha=0} \alpha + \frac{1}{2} \xi_i''|_{\alpha=0} \alpha^2 + \frac{1}{6} \xi_i'''|_{\alpha=0} \alpha^3 + \dots \quad (8.18)$$

Ограничимся членами порядка α^3 , что позволяет получить для энергии Ферми выражение с точностью α^2 . Из (8.17) легко видеть, что

$$\xi_i|_{\alpha=0} = 0, \quad \xi_i/\alpha|_{\alpha=0} = i. \quad (8.19)$$

Продифференцируем обе части (8.17) по α , результат умножим на α :

$$\xi_i' - \frac{\xi_i}{\alpha} = -\frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1-\xi_i^2}} \alpha \xi_i'. \quad (8.20)$$

Полагая $\alpha = 0$, находим, что

$$\xi_i'|_{\alpha=0} = i. \quad (8.21)$$

Действуя дальше аналогичным способом, получаем

$$\xi_i''|_{\alpha=0} = -\frac{4i}{\pi}, \quad \xi_i'''|_{\alpha=0} = -\frac{24i}{\pi^2}.$$

Теперь, подставляя полученные выражения в (8.18), имеем

$$\xi_i = i\alpha - \frac{2i}{\pi} \alpha^2 + \frac{4i}{\pi^2} \alpha^3 + O(\alpha^4). \quad (8.22)$$

Вначале найдем выражение точности α для энергии Ферми. Для этого достаточно при подстановке в (8.10) ограничиться первыми двумя слагаемыми в выражении (8.22). При этом будет допущена ошибка $\delta\xi_i$, которая по порядку величины не превышает $i_F\alpha^3$. Ошибка ξ_i^2 равна $2\xi_i\delta\xi_i$ и также по порядку величины не более $i_F\alpha^3$, поскольку $\xi_i \leq 1$. Погрешность суммы $\sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^2$ будет меньше $i_F^2\alpha^3$, а погрешность всей формулы (8.10) для энергии Ферми не превысит по порядку величины $i_F\alpha^3$. Так как $i_F \simeq \sqrt{\mathcal{E}_F}/\alpha$ (см. (8.16)), то при таком способе расчета энергии Ферми будет достигнута требуемая точность α .

После указанной подстановки в (8.10) имеем

$$\mathcal{E}_F = \frac{\nu}{2\pi} \frac{1}{i_F\alpha} + \left(\frac{i_F^2}{3} + \frac{i_F}{2}\right)\alpha^2 - \frac{4i_F^2}{3\pi}\alpha^3 + O(\alpha^2). \quad (8.23)$$

Область изменения α разделяется на интервалы (α_{i+1}, α_i) , $i = 2, 3, \dots$, $\alpha_i \equiv 1/l_i$, в пределах которых $i_F = i$. Значения $\alpha > 0,3$, которые соответствуют $l < l_{\min}$, являются нефизическими. Найдем теперь границы интервалов.

Как было показано выше, при $\alpha = \alpha_i$, $\mathcal{E}_F = \xi_{i+1}^2$. В нулевом приближении

$$\mathcal{E}_F = \frac{\nu}{2\pi} \frac{1}{i\alpha_{i+1}} + \frac{i^2}{3} \alpha_{i+1}^2, \quad \xi_{i+1}^2 = i^2 \alpha_{i+1}^2. \quad (8.24)$$

Используя (8.24) и (8.13), находим

$$\alpha_{i+1} = \frac{1}{i} \sqrt{\mathcal{E}_{F0}}. \quad (8.25)$$

Из (8.22) и (8.23) можно получить точное уравнение для определения α_{i+1} :

$$\frac{8i^3}{3\pi} \alpha_{i+1}^4 - \left(\frac{2i^3}{3} + \frac{3i^2}{2}\right) \alpha_{i+1}^3 + \frac{\nu}{2\pi} = 0. \quad (8.26)$$

По правилу знаков Декарта уравнение (8.26) имеет два действительных положительных корня. Один из них в нулевом приближении $\sim \sqrt{\mathcal{E}_{F0}}/i$, а другой — большего порядка малости. Нам интересует первый. Именно этот корень уравнения (8.26) определяет границы интервалов (α_{i+1}, α_i) с постоянным значением i_F :

$$\alpha_p = \frac{1}{i} \sqrt{\mathcal{E}_{F0}} + \frac{1}{2i^2} \sqrt{\mathcal{E}_{F0}} \left(\frac{4}{\pi} \sqrt{\mathcal{E}_{F0}} \mp 1\right). \quad (8.27)$$

Знак $(-)$ соответствует $p = i + 1$, а $(+)$ $p = i$. Таким образом ширина интервала (α_{i+1}, α_i) убывает с увеличением i (или l), как $1/i^2$: $\alpha_i - \alpha_{i+1} = \sqrt{\mathcal{E}_{F0}}/i^2$.

Исследование функции $\mathcal{E}_F(l)$ неожиданно указывает на недостаточность использованного приближения (8.23), в котором она представляется лишь *ступенчатой* зависимостью, т. е. самым тривиальным проявлением размерного эффекта. Для учета членов $\sim \alpha^2$ в правой части (8.23) следует учесть отброшенные ранее слагаемые:

$$\frac{1}{6} \alpha^2 - \frac{2i_F}{\pi} \alpha^3 + \frac{4i_F^2}{\pi^2} \alpha^4. \quad (8.28)$$

Тогда зависимость $\mathcal{E}_F(l)$ на каждом интервале (l_i, l_{i+1}) , $i = 2, 3, \dots$ отображается вогнутой кривой. Заметим, что непосредственный численный расчет \mathcal{E}_F по формуле (8.23) приводит к ошибке, которая связана с некорректным учетом членов $\sim \alpha^2$ и создает иллюзию осцилляционной зависимости от l .

В точках изменения числа заполненных уровней $l = l_i$ производная $d\mathcal{E}_F/dl$ испытывает скачок величины $-2\mathcal{E}_{F0}^{3/2}/i^2$. Слева функция растет, а справа убывает. Скачок производной выражается в том, что на графике образуются «зубцы». С ростом i острота зубцов уменьшается (см. рис. 8.4).

Асимптотический вид $\mathcal{E}_F(l)$. При больших значениях l формулу (8.11) можно привести к виду

$$i_F = \frac{\sqrt{\mathcal{E}_{F0}}}{\alpha} + O(\alpha^0). \quad (8.29)$$

Действительно, когда мы снимаем операцию отделения целой части числа, мы допускаем ошибку, значение которой меньше 1. Отброшенный член в (8.11) также не превышает 1.

Подставляя (8.29) в (8.23) и используя обычные единицы, получаем

$$E_F = E_{F0} + \frac{\pi\hbar}{2} \sqrt{\frac{E_{F0}}{2m}} \left(1 - \frac{8}{3\pi} \sqrt{\frac{E_{F0}}{|U_0|}}\right) \frac{1}{L_z}. \quad (8.30)$$

Выражение в скобках положительно, т. е. в асимптотике всегда $E_F > E_{F0}$.

Размерная работа выхода электронов определяется тривиально:

$$W_e = |U_0| - E_F. \quad (8.31)$$

В данной формулировке W_e представляет собой энергетическую дистанцию от верхнего занятого уровня квазинепрерывного спек-

тра до вакуумного уровня электронов. W_e отличается от W_{e0} (для полубесконечного металла) и $W_e < W_{e0}$. Роль размерной зависимости положения дна ямы $U(L_z)$ будет обсуждена в § 7.

§ 6. Осцилляции силы

Для определения силовых характеристик необходимо определить размернозависящую кинетическую энергию электронов. Обозначим полную кинетическую энергию электронннй жидкости $\mathcal{E} \equiv K/|U_0|$.

Как уже говорилось, кинетическая энергия отдельного электрона \mathcal{E}_p численно равна квадрату радиуса-вектора точки в ξ -пространстве, изображающей его состояние. Вклад соответствующего участка круга dS в общую кинетическую энергию $d\mathcal{E} = \mathcal{E}_p \sigma dS$, где плотность состояний σ определяется формулой (8.4). Далее нужно проинтегрировать по площади круга и просуммировать вклады всех кругов.

Обозначим $\rho \equiv (\xi_{xj}^2 + \xi_{ys}^2)^{1/2}$. Максимальное значение, которое принимает эта величина на i -м круге, равно радиусу круга $\rho_i = (\mathcal{E}_F - \xi_i^2)^{1/2}$. Имеем

$$\mathcal{E} = 4\pi l_x l_y \sum_{i=1}^{i_F} \int_0^{\rho_i} d\rho \rho (\xi_i^2 + \rho^2) = \pi l_x l_y \left(i_F \mathcal{E}_F^2 - \sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^4 \right). \quad (8.32)$$

Проводя суммирование с нужной точностью, находим

$$\mathcal{E} = \pi l_x l_y \left[\left(\frac{\nu^2}{4\pi^2} \frac{1}{i_F \alpha^2} + \frac{\nu}{3\pi} i_F^2 \alpha - \frac{4}{45} i_F^5 \alpha^4 \right) + \left(\frac{\nu}{2\pi} i_F \alpha - \frac{4\nu}{3\pi^2} i_F^2 \alpha^2 - \frac{1}{6} i_F^4 \alpha^4 + \frac{32}{45\pi} i_F^5 \alpha^5 \right) \right]. \quad (8.33)$$

Асимптотика этого выражения в обычных единицах имеет вид

$$K = \frac{3}{5} N E_{F0} + \frac{3\pi\hbar}{8} N \sqrt{\frac{E_{F0}}{2m}} \left(1 - \frac{32}{15\pi} \sqrt{\frac{E_{F0}}{|U_0|}}\right) \frac{1}{L_z}, \quad (8.34)$$

где N — число валентных электронов в пластинке. Выясним происхождение различных членов в выражении (8.34).

Первое слагаемое в (8.34) — это значение кинетической энергии при такой толщине пленки L_z , когда она становится соизмеримой с другими размерами системы. При этом расстояние между кругами в ξ -пространстве будет столь малым, что в формуле (8.32) суммирование можно заменить интегрированием.

Зависимость кинетической энергии от площади поверхности пленки $L_x L_y$ заложена изначально в плотности состояний σ . (Заметим, что ни одно из слагаемых не имеет отношения к поверхностной энергии, которую в данной модели определить нельзя.) Первое слагаемое в (8.34) в отличие от второго зависит также от L_z , что приводит к его пропорциональности объему или, при постоянной концентрации электронов, к пропорциональной зависимости от числа электронов.

Второе слагаемое в скобках представляет собой поправку на конечную глубину потенциальной ямы. Эта поправка весьма значительна и составляет примерно 50%. В отличие от бесконечной ямы, локализация электронов в яме конечной глубины не является жесткой, и поэтому кинетическая энергия в этом случае меньше.

Найдем теперь силу давления электронного газа на стенки. При сокращении размеров пластинки совершается работа против сил давления, в результате которой увеличивается кинетическая энергия электронного газа при неизменной глубине ящика. В выражении для дифференциала энергии,

$$d\mathcal{E} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial l_x} dl_x + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial l_y} dl_y + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial l_z} dl_z,$$

частные производные с обратным знаком представляют собой соответствующие компоненты безразмерной силы. Например, сила действующая в направлении оси z имеет вид

$$F_z = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial l_z}\right)_{l_x, l_y}.$$

Реальная пластина представляет собой электронную систему, и поэтому полную силу, возникающую при деформации пластинки, в данной одночастичной формулировке задачи вычислить нельзя.

Для проведения сравнения с результатами эксперимента [335, 336] в рамках данной модели можно определить осцилляционную часть электронной силы при условии идеальной пластической деформации, т. е. сохранении полного объема пластинки в процессе деформации:

$$F_z = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial l_z}\right)_V.$$

Эта часть силы не имеет отношения к тем фазам растяжения, которым соответствует изменение объема, а определяет изменение *упругих характеристик* пластинки при изменении ее толщины.

Эта сила зависит от числа частиц в пластинке, поэтому удобно относить ее к N :

$$\frac{F_z}{N} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{\pi \bar{n}}{i} + \frac{2\pi^2}{3} \frac{i^2}{L_z^3} - \frac{\pi^3}{9\bar{n}} \frac{i^5}{L_z^6} + \pi^2 \frac{i}{L_z^3} - \frac{4\pi^2}{k_0} \frac{i^2}{L_z^4} - \frac{5\pi^3}{24\bar{n}} \frac{i^4}{L_z^6} + \frac{16\pi^3}{15\bar{n}k_0} \frac{i^5}{L_z^7} \right). \quad (8.35)$$

§ 7. Результаты вычислений для изолированных пластинок и нитей

Вычисления были проведены для пластинок трехвалентного Al, одновалентных Au и Na, имеющих концентрацию электронов $\bar{n} = 3/4\pi r_s^3$ с соответствующими значениями $r_s = 2,07, 3,01$ и $3,99 a_0$ и значения работы выхода для полубесконечного металла $W_0 = 4,25, 5,15$ и $2,75$ эВ, соответственно¹⁾.

На рис. 8.4 представлены результаты расчетов работы выхода электронов из изолированных пластинок разной толщины. Во всем диапазоне размеров соблюдается неравенство $W < W_0$. Эта зависимость в целом хорошо коррелирует с экспериментом [317], результатами самосогласованных вычислений методом Кона–Шема для цилиндрических нанопроволочек бесконечной длины [342, 344, 350] и пластинок [343], но не с результатами расчетов в [339–341]. Амплитуды наибольших осцилляций работы выхода $\sim 0,1$ – $0,2$ эВ даже более приемлемы, чем в цитируемых работах, так как экспериментально наблюдаемые осцилляции невелики. Сравнивая зависимости для различных металлов, легко увидеть, что все отличия определяются значениями r_s . У алюминия (значения r_s наименьшие) величина осцилляций работы выхода $1 - W/W_0$ наибольшая, а период ΔL наименьший, причем положение зубцов смещено влево. Эти особенности хорошо описываются приближенными соотношениями

$$1 - W/W_0 \sim 1/r_s L, \quad \Delta L \sim r_s \quad \text{и} \quad L_i \sim i r_s,$$

которые следуют из формул (8.27) и (8.30).

Для выяснения роли размерной зависимости дна ямы рассмотрим данные, представленные в табл. 8.1. Они извлечены из результатов самосогласованных вычислений в [74]. Энергетический спектр электронов в этой работе рассчитан

¹⁾ В дальнейшем для удобства нижний индекс «e» (электроны) опускаем.

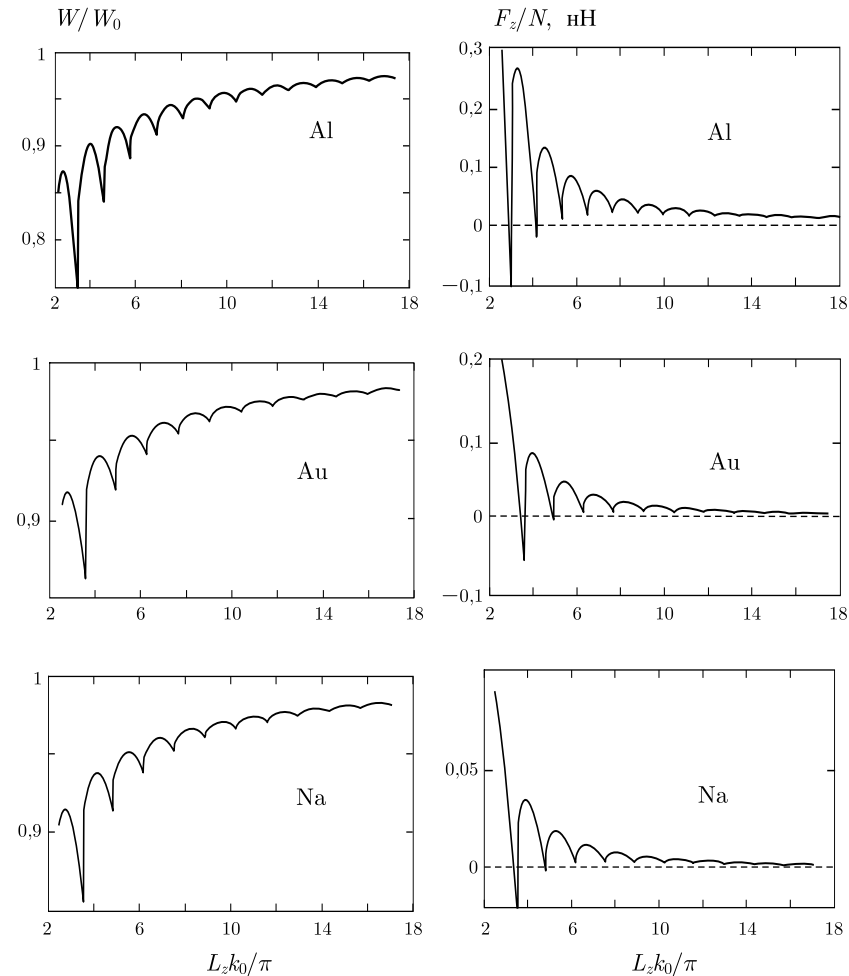


Рис. 8.4. Размерная зависимость работы выхода электронов и осцилляционная часть упругой силы F_z/N пластинок различной толщины [345]

Таблица 8.1. Энергия первого занятого уровня (1s-состояние, $\mathcal{E}_{1s} < 0$) в сферических кластерах Na_N , рассчитанная Экардтом [74] (см. также рис. 5.2)

N	8	18	20	34	40	58	68	90
$-\mathcal{E}_{1s}$ [эВ]	4,55	5,10	5,15	5,41	5,41	5,59	5,53	5,76
N	92	106	132	138	168	186	198	
$-\mathcal{E}_{1s}$ [эВ]	5,63	5,64	5,86	5,79	5,91	5,92	5,81	

в самосогласованном сферическом потенциале, форма которого далека от прямоугольной¹⁾.

В нашей «эквивалентной схеме» нижний занятый уровень «следит» за положением плоского дна ямы и с ростом ширины ямы (т. е. при $N \rightarrow \infty$) опускается на ее дно, $U_0 \approx -6$ эВ (энергия отсчитывается от вакуумного уровня). Следовательно, по размерному поведению нижнего уровня \mathcal{E}_{1s} в потенциальном профиле сферического кластера [74] (табл. 8.1) можно с уверенностью судить о размерной зависимости глубины «эквивалентной» прямоугольной ямы²⁾.

Как оказывается, для не слишком маленьких кластеров эта зависимость достаточно близка к монотонной и асимптотически довольно слабая. Более того, она не конкурирует с размерной зависимостью энергии Ферми в (8.31), и вклад ее в (8.30) второстепенный. Учет зависимости $U(L_z)$ приводит к усилению неравенства $W < W_0$.

Из рис. 8.4 может быть определена также величина контактной разности потенциалов $\delta\phi = W_0 - W$, возникающей при контакте пластинки с берегами. Возникающая разность потенциалов (гораздо меньше предсказанной в [331]) приводит к отрицательному сдвигу глубины потенциальной ямы (в крайней точке он достигает значения 0,5–1 эВ), а это в свою очередь — к сдвигу плотности состояний в область больших толщин.

На рис. 8.4 представлена часть силы, обусловленная размерным квантованием уровней. Сравнение изображенных на этом рисунке осцилляций силы по величине обнаруживает сильную зависимость от значения r_s . Для натрия осцилляции в 8 раз меньше чем для алюминия. Характер этой зависимости определяется из (8.35): $(F_z/N)_i \sim ir_s^3$.

Первая амплитуда осцилляционной части силы F_z/N для Au (она соответствует толщине пластинки в 1 атом) равна 0,2 нН, что гораздо меньше экспериментального значения, равного 1,5 нН для нити [335]³⁾. Разницу можно отнести как за счет разной размерности электронного газа в нити и пластинке, так и за счет влияния протекающего через контакт тока, оцененного в работе [352]. В работе [353] поднимается вопрос о неконсервативности упругой силы в случае протекания тока.

¹⁾ В [351] этот самосогласованный потенциал детально исследован и представлен в параметризованном виде, что дает возможность с хорошей точностью рассчитывать спектр электронов, не пользуясь схемой самосогласования.

²⁾ Упомянутой величине \mathcal{E}_{1s} на рис. 7.10 соответствует \mathcal{E}_0 .

³⁾ Для пластинки экспериментальные данные отсутствуют.

§ 8. Квантовый образец в «точечном» контакте

Рассматривается параллелипипед объемом $V = a \times a \times L$, где L обозначает его длину вдоль оси z . Неравенства $a \gg L$ и $a \ll L$ соответствуют геометрии пластинки и нити, соответственно. Мы опишем эти два асимптотических предела, которые имитируют начальную и финальную фазы удлинения контакта. Это позволит проследить эволюцию энергетических и силовых характеристик $2D$ и $1D$ металлических структур.

Потенциальное поле внутри кластера представим в виде прямоугольного потенциального ящика глубиной $U < 0$,

$$-U = W + E_F, \quad (8.36)$$

и шириной L (пластинка) или a (нить). Потенциал снаружи ящика равен нулю. W — работа выхода, E_F — энергия Ферми конечного образца. Для учета размерной зависимости положения дна ямы предположим существование аналитической зависимости $U(E_F)$, а в качестве достаточного условия ее корректности используем неравенство $W < W_0$.

В литературе прослеживается некоторая деятельность по формулировке простых и универсальных формул для работы выхода и потенциала ионизации кластеров. Выражение

$$W(E_F) = \frac{B}{r_s^{3/2} E_F^{1/2}}, \quad (8.37)$$

где $B = 0,3721$ а. е. для золота, было использовано в [347] для нанопроволочки. Первоначально оно было предложено для полубесконечного металла [354]. Его вывод основан на концепции действия сил изображения [355] и спонтанной поляризации металлической плазмы. Из таких соображений определяется то расстояние от классической металлической поверхности, начиная с которого действуют силы изображения ¹⁾.

¹⁾ Несмотря на то, что выражения, полученные в работах [354–356] дают для большого количества металлов хорошие значения работы выхода электронов (положительной по знаку), на наш взгляд, использование классической электростатики (сил изображения) при определении такой квантовой характеристики как работа выхода, вызывает сомнение: силы изображения «безразличны» к знаку заряда эммитируемой частицы. Из экспериментов же следует, что работа выхода позитрона из Na положительна, а из Al отрицательна по знаку (см. гл. 10). Несмотря на это, использование таких удобных выражений, как (8.37), позволяет простейшим способом (с помощью (7.49)) учесть размерные осцилляции дна ямы в низкоразмерных системах.

Разрешенные уровни $2D$ и $1D$ систем (кинетические энергии электронов) составляют квазиконтинуум. Компоненты волновых векторов находятся решением уравнений

$$k_\beta M = \beta\pi - 2 \arcsin \left(\frac{k_\beta}{k_0} \right), \quad (8.38)$$

где целые числа $\beta = i$, для $M = L$, и $\beta = j, s$ для $M = a$. Неравенства $\max\{j, s\} \gg \max\{i\}$ для пластинок и $\max\{j, s\} \ll \max\{i\}$ для нитей соответствуют высшим занятым состояниям.

Плотность состояний электронов $D(E)$ определяется суммой по всем заполненным состояниям. Заменяв трехмерное суммирование в k -пространстве на интегрированием по k_x и k_y (или k_z) и суммированием по i (или по j и s), получим уравнение (8.9) и

$$D(E) = \frac{L}{V} \sqrt{\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2}} \sum_{j,s}^+ (E - E_j - E_s)^{-1/2} \quad (8.39)$$

для конечной пластинки и нити, соответственно. Напомним, что в (8.9) для пластинки i_E — целая часть числа [...],

$$i_E = \left[\frac{kL + 2 \arcsin(k/k_0)}{\pi} \right], \quad (8.40)$$

где $\hbar k = \sqrt{2mE}$. В уравнении (8.39) для нити знак (+) в пределе суммирования показывает, что j и s — номера подзон пробегают значения от 1 до таких значений, при которых величина под корнем остается положительной. Соответственно число электронов, например, в нити равно

$$N = V \sum_{j,s}^+ \int_{E_j+E_s}^{\infty} dE [D(E - E_j - E_s) f(E)].$$

Здесь функция распределения электронов $f(E)$ заменяется ступенькой, $\theta(E - E_F)$. Тогда для пластинки

$$N = \frac{a^2 m}{\pi \hbar^2} \sum_{i=1}^{i_F} (E_F - E_i), \quad (8.41)$$

где i_F — номер наивысшей занятой подзоны, i_F равно i_E в (8.40) с заменой $k \rightarrow k_F$. Для нити

$$N = 2L \sqrt{\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2}} \sum_{j,s}^+ (E_F - E_j - E_s)^{1/2}. \quad (8.42)$$

Полная кинетическая энергия всех электронов в нити равна

$$K = \frac{2L}{3} \sqrt{\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2}} \sum_{j,s}^+ (E_F - E_j - E_s)^{1/2} (E_F + 2E_j + 2E_s). \quad (8.43)$$

Измеряемой характеристикой изолированного конечного образца является потенциал ионизации:

$$IP = W + \frac{e^2}{2C}, \quad (8.44)$$

где C — его электрическая емкость. Для протяженных пленок или нитей $C \rightarrow \infty$, и работа выхода совпадает с потенциалом ионизации. В противном случае W является только полезной методической, но не измеряемой непосредственно, величиной. Выражение (8.44) можно интерпретировать как влияние заряжения на работу выхода нейтрального конечного образца. Размерная поправка в $W(L)$ конкурирует с $e^2/2C$ (они разного знака). Так как для параллелепипеда невозможно записать емкость в аналитических функциях, для оценки IP пластинок и нити можно воспользоваться хорошо известными выражениями для емкости сфероидов: диска толщиной L и иглы длиной L [357].

Решая совместно уравнения (8.38) и (8.41) или (8.42), используя (8.36) и (8.37), мы можем определить E_F , а затем E_p , W и K как функцию E_F для пластинок и нити.

Упругая сила в общем случае должна определяться, как

$$F_z = -\frac{dE_t}{dL},$$

где E_t суммарная энергия электронов и ионов образца. Из вириальной теоремы для кулоновской системы в адиабатическом приближении следует, что $E_t = -K$. Как и должно быть, полная энергия связанной электронионной системы отрицательна [347, 358]. Использование вириальной теоремы следует рассматривать как выход за рамки данного одночастичного подхода, в котором подсчитать полную потенциальную энергию не представляется возможным,

$$F_z = \frac{dK}{dL}. \quad (8.45)$$

Вследствие использования вириальной теоремы выражение (8.45) отличается знаком от соответствующих формул в предыдущей главе.

При введении образца в контакт с берегами происходит выравнивание химических потенциалов электронов, и электронную систему следует рассматривать как открытую при условии

$W(L_z) = W_0$. Электронейтральность кластера — пластины или нити — нарушается, и часть электронной жидкости δN выплескивается в резервуары. В результате возникает контактная разность потенциалов $\delta\phi$ (рис. 8.5).

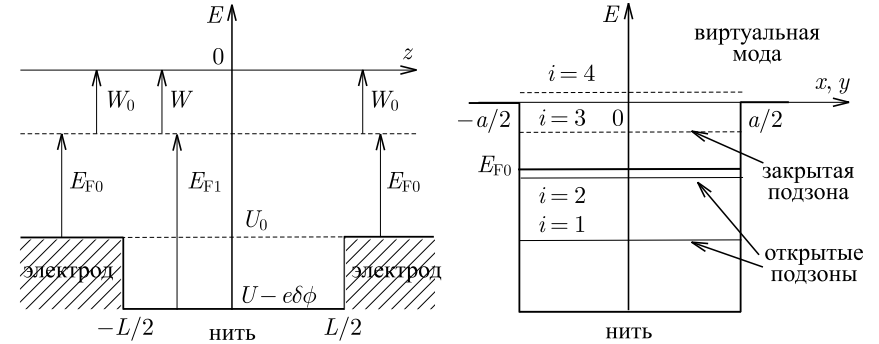


Рис. 8.5. Энергетическая схема контакта, поясняющая скачки кондактанса

Для ее определения воспользуемся энергетическими циклами, в которых электронный заряд переносится сначала на бесконечность, а затем в берега — электроды. По аналогии со сферическим кластером, выражая потенциал ионизации уже заряженного зарядом $+e\delta N$ образца, как

$$IP = E_{N-\delta N-\Delta} - E_{N-\delta N} = W\Delta + \frac{e^2}{2C} [(\delta N + \Delta)^2 - \delta N^2],$$

и энергию прилипания заряда $-e\Delta$ к резервуарам, как

$$EA = W_0\Delta,$$

а затем приравнивая их, получаем

$$W_0 - W - \frac{e^2}{2C} (2\delta N + \Delta) = 0. \quad (8.46)$$

Заметим, что величина Δ может быть бесконечно малой, потому что через контакт «последний» электрон может переходить только частично (т. е. его с отличной от нуля вероятностью можно обнаружить по обе стороны геометрического контакта)¹⁾.

Предполагается также, что C соответствует полной емкости C_c обоих контактов. Справедливость такого предположения зависит от геометрии кластера и его окружения. Вблизи краев параллелепипеда избыточный положительный заряд, из-

¹⁾ δN можно считать непрерывной величиной. Эта ситуация типична для одноэлектронных приборов [11] (см. также гл. 9).

за наличия плоских граней, имеет поверхностное распределение, аналогичное тому, какое должно быть при реальной ионизации (максимумы распределения располагаются вблизи вершин). Для кластера-шарика в непосредственном контакте с электродами это неверно, так как при реальной его ионизации положительный заряд равномерно растекается по поверхности. Тогда, полагая

$$C_c = e\delta N/\delta\phi,$$

$\delta N \ll N$ и $\Delta \rightarrow 0$, из (8.46) следует, что

$$e\delta\phi = W_0 - W. \quad (8.47)$$

Теперь, например, энергетический спектр E_{j1} оставшихся в пластинке электронов $N_1 = N - \delta N$ может быть найден решением (8.38) для прямоугольной ямы другой глубины:

$$U_1 = U - e\delta\phi, \quad (8.48)$$

где U соответствует изолированной пластинке. Сравнивая (8.48) с (8.36) и используя (8.47), мы находим в условиях равновесия совпадение энергий Ферми в изолированном кластере (E_F) и кластере в контакте (E_{F1}). Величина δN находится из выражения (8.41), в котором следует сделать замену: $N \rightarrow N_1$ и $k_j \rightarrow k_{j1}$. Полная кинетическая энергия K_1 оставшихся электронов будет определяться, по-прежнему, выражением (8.43), аналогично изолированной нити, но с изменившимся спектром и числом электронов. Так как нить в контакте представляет собой открытую систему с переменным числом электронов (не ионов), то размерная составляющая упругой силы проволоочки теперь будет определяться избыточным по отношению к берегам давлением, умноженным на площадь контакта:

$$F_1 = -\frac{d\Omega}{dL}, \quad (8.49)$$

где избыточный термодинамический потенциал Ω равен

$$\Omega = E_1 + W_0 N_1, \quad (8.50)$$

и $E_1 = -K_1$ в соответствии с вириальной теоремой.

Когда в результате деформации, подзоны, поднимаясь вверх по шкале энергий, пересекают уровень Ферми (рис. 8.5), проявляются особенности плотности состояния электронов и возникают скачки контактанса.

Вычисления были проведены для набора изолированных, а затем приводимых в контакт с берегами образцов Au. Это позволило определить контактную разность потенциалов, необходимую

для моделирования силовых характеристик точечного контакта. Образцы имели одинаковый объем $V = 4 \text{ нм}^3$ и число электронов $N = 236$. Поперечный размер уменьшался в пределах: $\sqrt{\pi} r_s < < L < 13 a_0$ для пластинки и $L_0/10 > a > \sqrt{\pi} r_s$ для нити, $a_0 = \hbar^2/m\epsilon^2$ — радиус Бора, а длина нити, $L = L_0 + \Delta L$, увеличивалась примерно в 7 раз. Таким образом, предполагалось, что L — непрерывная величина.

На рис. 8.6а приведены рассчитанные плотности состояний D фермиевских электронов изолированных образцов (кривая 1) и образцов приведенных в контакт с электродами (кривая 2). Для лучшей демонстрации кривая 2 слегка сдвинута вверх. Левая часть рисунка соответствует пластинке, правая — нити. Пики зависимости $D(E_F)$ являются более интенсивными для дополнительно вырожденных состояний, $k_j = k_s$. Это вырождение определяется формальными особенностями двойного суммирования в (8.42).

На рис. 8.6б представлены результаты расчетов работы выхода электронов из изолированной проволоочки. В наиболее короткой проволоочке реализуется пять подзон, четыре из которых «исчезают» в процессе удлинения. Как можно увидеть, имеются интервалы размеров, где $IP < W_0$ и $IP > W_0$. Результат $IP < W_0$ является достаточно неожиданным¹⁾. Ответ прост: размерная составляющая в $W(L)$ конкурирует с членом $e^2/2C$ в выражении (8.44). Величина $IP(L)$ зависит от формы образца: $IP(L) > W_0$ для $L < 43\lambda_{F0}$ и $IP(L) < W_0$ для $L > 43\lambda_{F0}$. Заметим, что положение локальных минимумов в $IP(L)$ и $W(L)$ совпадают с пиками плотности состояний в изолированном образце (рис. 8.6а)). В случае $a = L$, мы имеем дело с металлическим кубиком, потенциал ионизации которого должен быть близок к потенциалу ионизации сферы. Величины W и IP для жесткого (верхние точки) и самосжатого (нижние точки) сферического кластера объемом 4 нм^3 [358] помещены для сравнения «между» пластинками и нитями.

На рисунке указаны также значения разности потенциалов $\delta\phi$, возникающей при подведении нитей в контакт. Возникающая разность потенциалов приводит к сдвигу глубины потенциальной ямы, а это в свою очередь (см. рис. 8.6а) приводит к сдвигу плотности состояний (кривая 2) в область больших сечений (или меньших длин).

¹⁾ См. обсуждение в параграфе о кулоновском взрыве

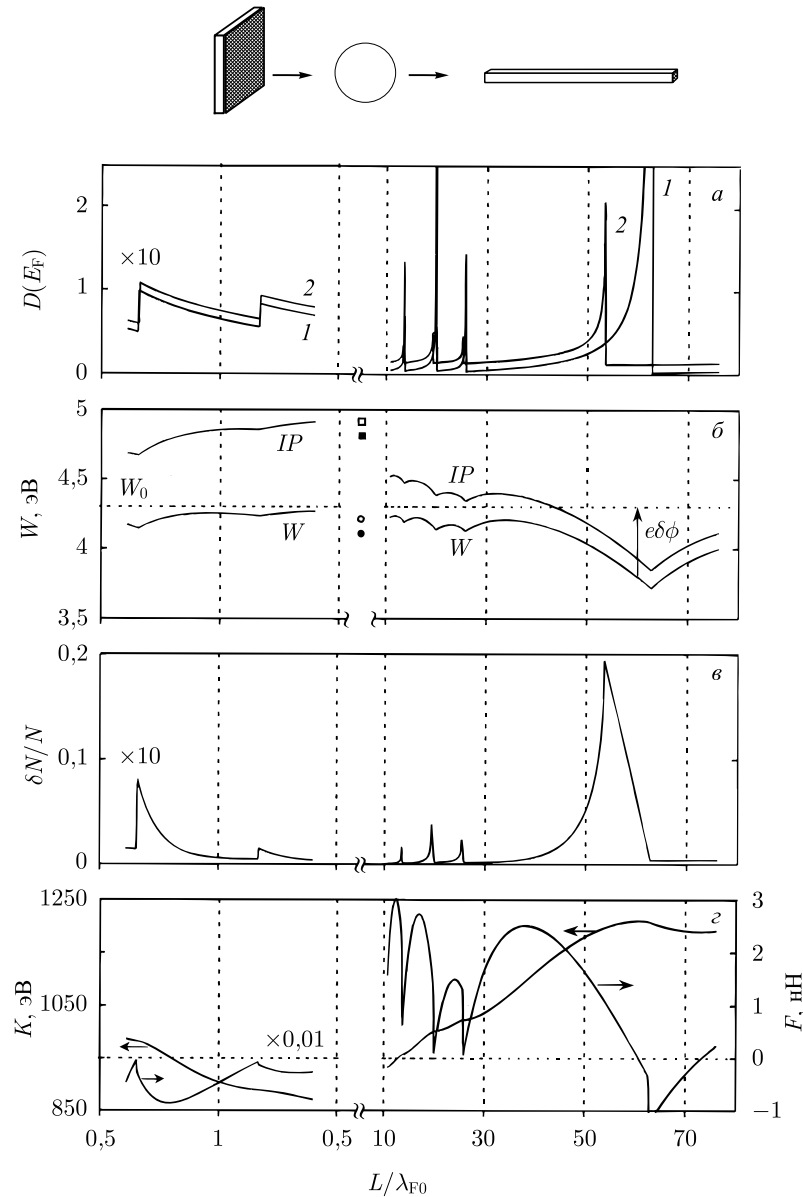


Рис. 8.6. Размерные зависимости характеристик образца [349]: а) плотность состояний в изолированном образце (1) и образце в контакте (2); б) работа выхода и потенциал ионизации; в) часть электронов покинувших образец в результате контакта; г) полная кинетическая энергия электронов K и упругая сила F изолированного образца

На рис. 8.6 в приведена размерная зависимость числа электронов δN , покинувших пластинку или нить. Для поперечного размера a нити, порядка атомного диаметра, величина δN составляет свыше 20% от первоначального числа электронов. Учет контактной разности потенциалов при подсчете спектра приводит к тому, что δN зависит также и от иерархии уровней в изолированной нити. В результате этого в $\delta N(L)$ появляются характерные изломы, положение которых совпадает с пиками обеих $D(E_F)$. По отношению к берегам растягиваемый образец действует как «электронный насос», способствуя то выплескиванию электронной жидкости, то втягиванию ее обратно. Дипольные слои вблизи обоих контактов должны стимулировать дополнительную продольную деформацию нити, изменяя ее форму и плотность электронов. Полученные данные дают возможность рассчитать размерную зависимость емкости проволоочки в «точечном» контакте, $C_c = e\delta N/\delta\phi$. С ростом поперечного сечения или уменьшением длины нить теряет свои размерные свойства. В случае $L = a$ величины $\delta\phi(L)$ и $\delta N(L)$ соответствуют кубичу в контакте.

Далее приведены результаты вычисления полной кинетической энергии электронов $K_1(L)$, термодинамического потенциала Ω и упругой силы до и после приведения образца в контакт (рис. 8.7). Величины $K(L)$ и $K_1(L)$ металлического кубика асимптотически близки к $3NE_{F0}/5$.

Амплитуды осцилляций силы $F(L)$ изолированной нити находятся в пределах от 1,5 до 3 нН и хорошо согласуются с измеренными величинами [335]. Для пластинки амплитуды в несколько раз больше, что обусловлено большим значением поперечного сечения $a \times a$. При подведении нити в контакт характер зависимости $K(L)$ сильно меняется, вследствие истощения электронной подсистемы электронов и сдвига спектра. Несмотря на то, что $K(L)$ и $K_1(L)$ с уменьшением деформации стремятся к хорошо известной асимптотике, эти размерные зависимости в двух моделях конечной и бесконечно глубокой ям сильно отличаются. Учет второго слагаемого в (8.50) только частично сглаживает осцилляции $\Omega(L)$, тогда как для ямы с непроницаемыми стенками они вообще исчезают [348]. Вследствие этого значительно отличаются амплитуды осцилляций силы $F_1(L)$, их число и форма. Попытка учесть контактную разность потенциалов приводит к появлению узких всплесков упругой силы возникающих из-за несовпадения плотностей состояний. Возможно, в эксперименте эти всплески теряются на фоне тепловых флук-

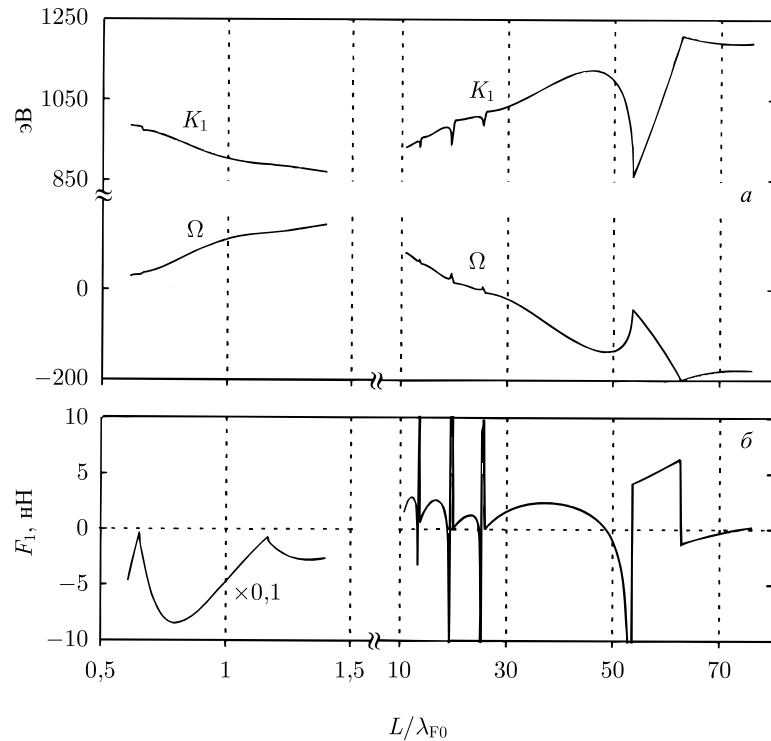


Рис. 8.7. Полная кинетическая энергия K_1 , термодинамический потенциал Ω (а), упругая сила F_1 пластинок и нитей в контакте с электродами [349] (б)

туаций формы нити при деформации¹⁾ (см. также работу [359]). Недавно опубликован наиболее полный обзор по данной тематике [360].

¹⁾ Следует заметить, что поверхностную энергию, работу выхода и объемный модуль сжатия золота удается описать только для валентности, равной трем. Переход от одновалентного к трехвалентному золоту может привести к возрастанию амплитуд осцилляций упругой силы в несколько раз.

Глава 9

ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТОЧЕЧНЫХ СТРУКТУРАХ

Микроэлектроника оперирует огромным количеством от 10^{13} до 10^{21} см⁻³ электронов. Одноэлектроникой называется современный раздел нанoeлектроники [376], в котором элементарные носители заряда работают поодиночке.

§ 1. Одноэлектронные приборы

Интересным объектом физики низкоразмерных систем являются металлические гранулы (кластеры), связанные слабыми туннельными взаимодействиями [361–375, 377]. Туннельным током между двумя массивными электродами-берегами можно управлять, если между ними поместить гранулу-кластер (рис. 9.1). В этом случае вероятность туннелирования элек-

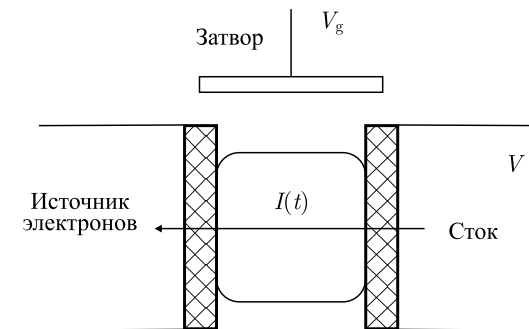


Рис. 9.1. Гранула-кластер, связанная туннельными переходами с двумя массивными электродами [11]

тронов между берегами значительно выше, чем в ее отсутствие [361, 362], так как туннелирование идет не непосредственно между электродами, а через кластер. Ток обусловлен перескоками отдельных электронов. В результате перехода на гранулу электрона, пока он находится на ней, он запирает своим полем переход для последующих электронов («кулоновская блокада»).

Протекание тока блокируется, и на вольт-амперной характеристике контакта *дискретность заряда* ярко проявляется в виде ступенек («кулоновской лестницы») [363, 368–375]. Принцип образования лестницы показан на энергетических схемах рис. 9.2.

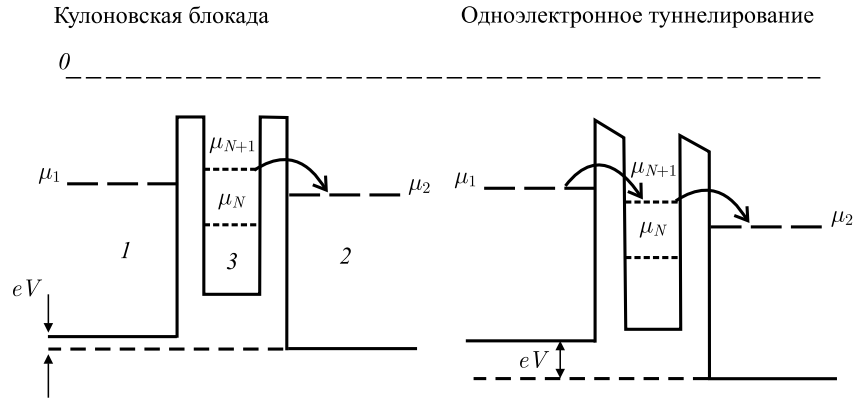


Рис. 9.2. Качественная схема ситуаций [309]. Слева — случившееся туннелирование электрона на островок приводит к блокаде перемещения других электронов (переход заперт). Справа — при повышении внешнего напряжения (между электродами 1 и 2) блокада снимается. Сплошные линии — профиль потенциальной энергии. Сверху, пунктиром указан отсчет энергии 0

Рассмотрим несколько простых примеров и проведем основные оценки.

Энергетика заряжения отдельного кластера. Удалим оба электрода 1 и 2 (на рис. 9.1 и рис. 9.2) и рассмотрим изолированную гранулу-островок (электрод 3), на которой уже находится N «лишних» электронов перемещенных из бесконечности¹⁾. Химический потенциал электронов нейтральной гранулы равен $\mu_3 < 0$, а соответствующая работа выхода электронов $W_3 = -\mu_3$. Свободная энергия заряженного кластера равна

$$F_N = F_0 + \mu_3 N + \frac{(-eN)^2}{2C},$$

где F_0 — свободная энергия нейтрального кластера, C — электрическая емкость гранулы. При этом заряд нужно внести в кластер (второе слагаемое — работа по перенесению N электронов из бесконечности на кластер), а затем перераспределить его по

¹⁾ Энергия электронов на бесконечности принята равной нулю (отсчет энергии).

поверхности (третье слагаемое). При прибавлении или изъятии одного электрона эта энергия изменится на

$$\Delta F = F_{N\pm 1} - F_N = \pm \mu_3 + \frac{e^2(\pm N + 1/2)}{C}. \quad (9.1)$$

Если электроны переносятся не с бесконечности, а с электрода 1, емкость которого равна бесконечности, то выражение (9.1) изменится¹⁾:

$$\Delta F = \mp \mu_1 \pm \mu_3 + \frac{e^2(\pm N + 1/2)}{C}. \quad (9.2)$$

Величина N в этой формуле не может быть произвольной. Это определяется конкуренцией суммы первых двух слагаемых с последним слагаемым в (9.2) (они разного знака). При определенном $N = N^*$ величина ΔF становится отрицательной, т.е. $(N^* + 1)$ -й электрон не может «прилипнуть» к грануле, так как ее емкость «переполнена». Интересно отметить, что критический заряд $-eN^*$ даже для гранул, содержащих более тысячи атомов, не превышает нескольких единиц электронного заряда (см. § 5 гл. 7).

§ 2. Простейшие конструкции структур

Рассмотрим узкий туннельный переход, показанный на рис. 9.3. Пусть туннельный контакт имеет место между двумя массивными металлическими электродами, отделенных друг от друга тонким изолятором (это может быть собственный окисел металла). Таким образом мы имеем дело с конденсатором.

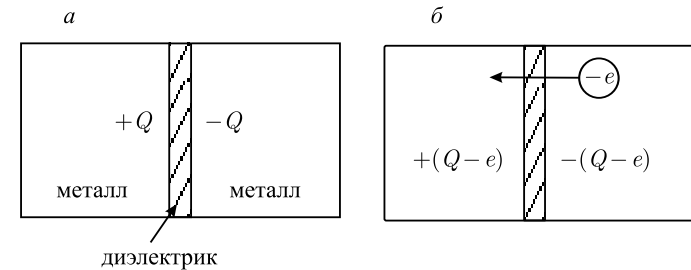


Рис. 9.3. Одноэлектронное туннелирование через узкий контакт

¹⁾ Химический потенциал электронов $\mu_1 < 0$ на электроде-источнике 1 поддерживается постоянным и теперь отсчет энергии следует изменить с 0 на μ_1 .

Туннельный переход может быть охарактеризован туннельным сопротивлением R_t и емкостью C . Допустим конденсатор заряжен электрическим зарядом Q как на рис. 9.3а. Так как существует возможность туннелирования, электроны начнут переходить через контакт справа налево. Рассмотрим результат перехода первого из электронов.

При туннелировании полная энергия электрона *не меняется*. Поэтому, если переход возможен, то вероятности перехода будут определяться только частью ΔF , определяемой выражением (9.2), а именно, изменением электростатической энергии:

$$\Delta F = \frac{(Q - e)^2}{2C} - \frac{Q^2}{2C} = E_c \left(1 - \frac{Q}{e/2}\right), \quad (9.3)$$

где

$$E_c \equiv e^2/2C \quad (9.4)$$

— характеристическая одноэлектронная зарядовая энергия (фактически это энергия заряженного одним электроном тела с емкостью C). При нулевой температуре системы, туннелирование электронов может произойти только тогда, когда выполнится условие $\Delta F < 0$, т. е. когда вся система перейдет в состояние с меньшей энергией. В противном случае туннелирование энергетически невыгодно. Это условие, используя уравнение (9.3), можно записать как $Q > e/2$. Далее мы рассмотрим цепь, в которой ток через структуру и резистор обусловлен идеальным генератором напряжения. Его сопротивление будем считать много меньшим, чем сопротивление туннельного соединения, но достаточно большим, чтобы не позволять конденсатору быстро перезаряжаться после туннелирования электрона. Если внешнее напряжение меньше чем $|e/2C|$, то ток протекать не будет. При большем напряжении средний ток определяется омической ВАХ с сопротивлением R_t , сдвинутой по напряжению на $e/2C$. Этот сдвиг в ВАХ называется кулоновской «щелью», и явление подавления тока ниже значения $V = |e/2C|$ носит яркое название «кулоновской блокады».

Наблюдение одноэлектронных зарядовых эффектов возможно при таких конечных температурах, которые удовлетворяют неравенству $e^2/2C \gg k_B T$. В противном случае эти эффекты будут потеряны на фоне тепловых флуктуаций. Например, для туннельного контакта образованного оксидной пленкой площадью $S = 0,1 \text{ мкм} \times 0,1 \text{ мкм}$, толщиной $d = 0,1 \text{ нм}$ с диэлектрической постоянной $\varepsilon = 10$, используя выражение для емкости $C = \varepsilon \varepsilon_0/d \simeq 10^{-13} \text{ Ф}$, получим оценку одноэлектронной зарядовой энергии $E_c \simeq 10^{-5} \text{ эВ}$, что соответствует температуре меньше

0,1 К. В дополнение к этому, имеется другое требование для наблюдения кулоновской блокады. А именно, сопротивление туннельного соединения должно быть гораздо выше, чем квантовая единица сопротивления $R_q = \pi \hbar/2e^2 \approx 6,4 \text{ кОм}$, чтобы избежать влияний квантовых флуктуаций заряда.

Одноэлектронный «ящик». Рис. 9.4а демонстрирует простейший прибор — «одноэлектронный ящик». Прибор состоит только из одного маленького островка, отделенного от большого электрода («электронный источник») туннельным барьером. Внешнее электрическое поле может быть приложено к островку, используя другой электрод («электрод затвора»), отделенного от островка толстым слоем изолятора, который защищает островок от туннелирования с электрода затвора. Интересующее нас изменение энергии системы имеет вид

$$\Delta F = \frac{(eN - Q_e)^2}{2C_\Sigma}, \quad (9.5)$$

где $-eN = Q$ — заряд на островке (N число избыточных электронов), C_0 — емкость системы островок–электрод–затвора, C_Σ — полная емкость островка (включая C_0), а параметр Q_e определяется как

$$Q_e = V_g C_0 \quad (9.6)$$

и условно называется «внешним зарядом». Физический смысл этого определения становится очевидным для случая, когда электрическое поле между электродом затвора и островком хорошо локализовано (см. рис. 9.4б). Тогда $(-Q_e)$ является только поляризационным зарядом островка, который устанавливает энергетический баланс туннельного перехода.

В соответствии с формулой (9.6) величина Q_e может меняться непрерывным образом, т. е. равняться дробной части элементарного заряда e (в отличие от этого дискретный полный заряд на островке равен $-eN$). Элементарные вычисления, использующие формулу (9.5) показывают, что Q является ступенчатой функцией Q_e , т. е. зависящей от напряжения затвора (см. рис. 9.4в), с фиксированным расстоянием между соседними ступеньками

$$\Delta Q_e = e, \quad \Delta V_g = e/C_0 = \text{const}. \quad (9.7)$$

Если температура увеличивается до $k_B T \sim E_c$, то «кулоновская лестница» будет сглажена термическими флуктуациями.

Физика кулоновской лестницы является очень простой: увеличение напряжения затвора V_g притягивает все больше и больше электронов на островок. Дискретность электронного перехода

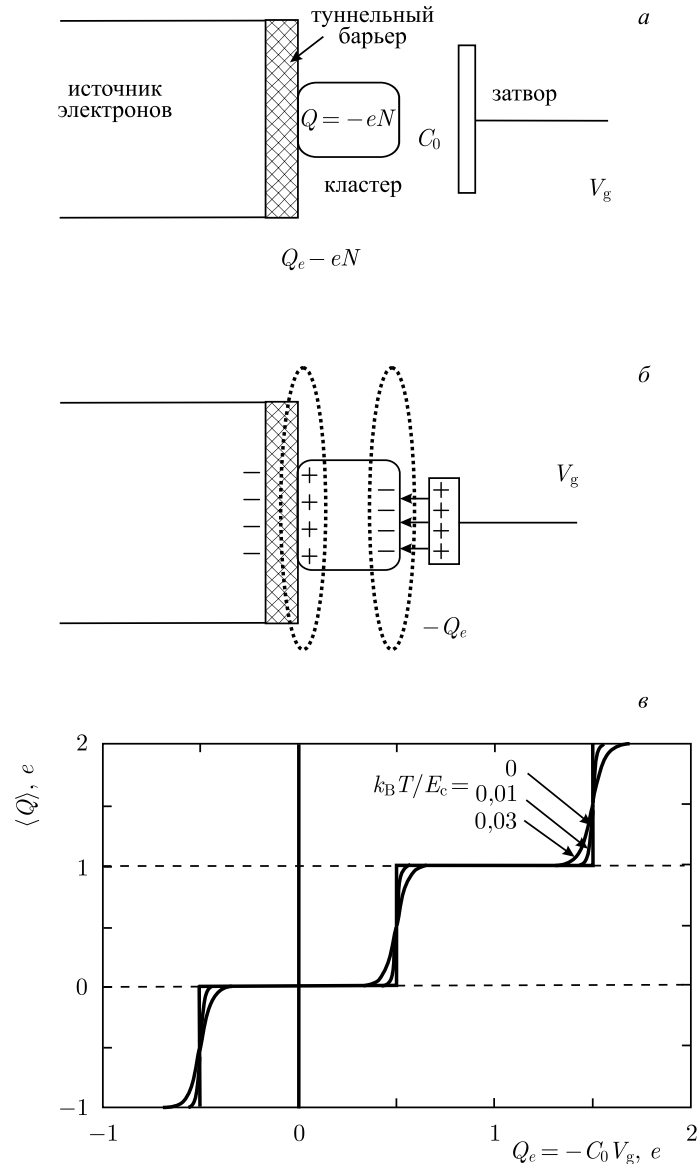


Рис. 9.4. Одноэлектронный «ящик» [11]: схема конструкции (а), демонстрация образования «внешнего заряда» $Q_e = C_0 V_g$ поляризационного происхождения (б), «кулоновская лестница», т.е. ступенчатая зависимость среднего заряда $Q = -eN$ от напряжения затвора V_g для нескольких значений приведенной температуры (в)

через низкопроницаемые барьеры неизбежно делает это увеличение ступенчатым.

Обратим внимание на два главных препятствия по использованию одноэлектронного ящика как компонента электронной цепи.

1. Он не имеет внутренней памяти: число N электронов в ящике является однозначной функцией приложенного напряжения V_g , так что эта структура не может быть использована для хранения памяти.

2. Ящик не может пропускать постоянный ток, поэтому необходим сверхчувствительный электрометр по измерению его зарядового состояния.

Когда размер кластера становится сравнимым с длинами волн де Бройля электронов, локализованных внутри кластера, то квантование их энергии (дискретность уровней) становится существенным эффектом. Теория одноэлектронных приборов использует несколько основных предположений.

1. Квантованием энергетического спектра электронов в кластере пренебрегается (спектр считается непрерывным). Строго говоря, это предположение является точным, только если $k_B T \ll E_c$.

2. Время электронного туннелирования τ_t через барьер предполагается пренебрежимо малым по сравнению с другими характерными временами (включая интервалы между соседними туннельными событиями). Это предположение требует, чтобы $\tau_t \sim 10^{-15}$ с.

3. Когерентными квантовыми процессами, состоящими из нескольких одновременных туннельных событий, пренебрегается. Это справедливо, если сопротивление R всех туннельных барьеров системы много больше, чем квантовая единица сопротивления R_q :

$$R \gg R_q. \quad (9.8)$$

Последнее соотношение является принципиально важным для одноэлектроники в целом.

Туннелирование отдельного электрона через барьер является всегда случайным событием, протекающим с определенной скоростью Γ (т.е. вероятностью в единицу времени), которая зависит только лишь от уменьшения электростатической энергии ΔF системы как результата этого туннельного события. Эта зависимость может быть выражена универсальной формулой

$$\Gamma(\Delta F) = \frac{1}{e} I(V) \frac{1}{1 - \exp[-\Delta F/k_B T]}, \quad (9.9)$$

где фигурирующая зависимость $I(V) \equiv I(\Delta F/e)$ определяется пяткой ВАХ туннельного барьера в отсутствие одноэлектронных зарядовых эффектов. Во многих случаях закон Ома $I(V) = V/R$ вполне применим.

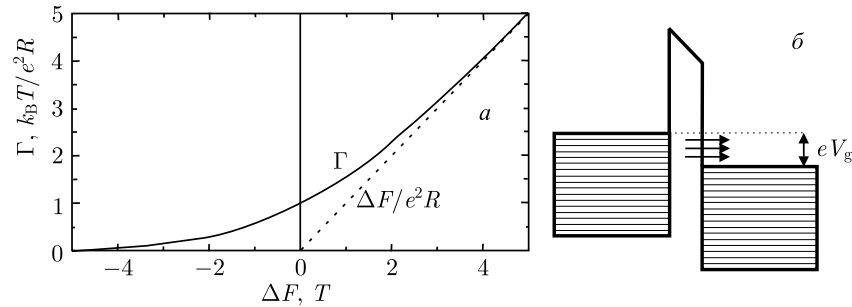


Рис. 9.5. Скорость Γ как функция электростатической энергии ΔF , в соответствии с (9.9) (а), энергетическая диаграмма туннельного перехода, объясняющая почему $\Gamma \propto \Delta F$ при $\Delta F \gg k_B T$ [11] (б)

Рис. 9.5а показывает зависимость (9.9). При низких температурах ($k_B T \ll \Delta F$) скорость туннельного события пропорциональна ΔF : увеличение приложенного напряжения увеличивает число электронных состояний в которые электрон способен туннелировать.

Вычисление свойств даже нескольких одноэлектронных систем трудновыполнимо: во многих ситуациях несколько туннельных событий возможно в одно и то же время. Для систем с несколькими островками, т.е. с ограниченным набором возможных зарядовых состояний, выражение (9.9) обобщается системой «управляющих» уравнений,

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = \sum_j (\Gamma_{j \rightarrow i} P_j - \Gamma_{i \rightarrow j} P_i), \quad (9.10)$$

описывающих временную эволюцию вероятности P_i каждого состояния. После решения системы уравнений вероятности P_i могут быть использованы для вычисления средних величин и флуктуаций (отклонений от средних величин).

Для приборов с размерами ~ 100 нм (типичных для одноэлектроники) ΔF велика за счет E_c и имеет порядок величины 1 мэВ или 10 К (в температурных единицах). В этом случае, несмотря на то, что термические флуктуации подавляются одноэлектронными эффектами, одноэлектроника может функционировать только при весьма низких (гелиевых) температурах $T \leq 1$ К.

С другой стороны, если размер кластера снизить до 10 нм, то ΔF будет иметь порядок 100 мэВ, а одноэлектронные эффекты будут видны при комнатных температурах. Однако работа цифровых одноэлектронных приборов требует значений ΔF даже больших, чем несколько эВ с размерами приборов меньше, чем 1 нм. В этом интервале размеров энергия квантования становится сравнимой (или даже больше) энергии заряжения E_c для большинства материалов. Поэтому маленькие островки-кластеры часто называют квантовыми точками. Их использование требует вовлечения не только чрезвычайно сложной нанотехнологии (особенно при большой степени интеграции приборов в микросхеме), но также и решения некоторых фундаментальных проблем физики, включая высокую чувствительность транспортных свойств к малым вариациям размеров и формы квантовых точек. Вот почему очень важно развитие одноэлектронных приборов, способных к операциям с наибольшими возможными скоростями (или наименьшими величинами $\Delta F/k_B T$).

В случае квантовых точек выражение (9.9) следует заменить на

$$\Gamma(\Delta F) = \frac{\Gamma_0}{1 - \exp[-\Delta F/k_B T]}. \quad (9.11)$$

Эта зависимость показана на рис. 9.6.

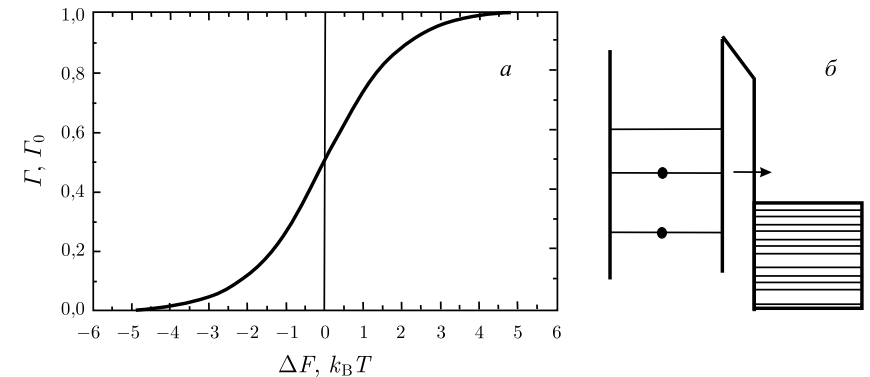


Рис. 9.6. Скорость Γ электронного туннелирования из дискретного уровня энергии квантовой точки (гранулы) в состояния непрерывного спектра (массивный электрод), в соответствии с (9.11) (а), энергетическая диаграмма туннельного перехода, объясняющая почему $\Gamma \propto \Gamma_0 \approx \text{const}$ при $\Delta F \gg k_B T$ [11] (б)

Принцип одноэлектронного ящика может быть положен в конструкцию одномерной цепочки островков связанных туннельными переходами (рис. 9.7). Главное отличие этого прибора

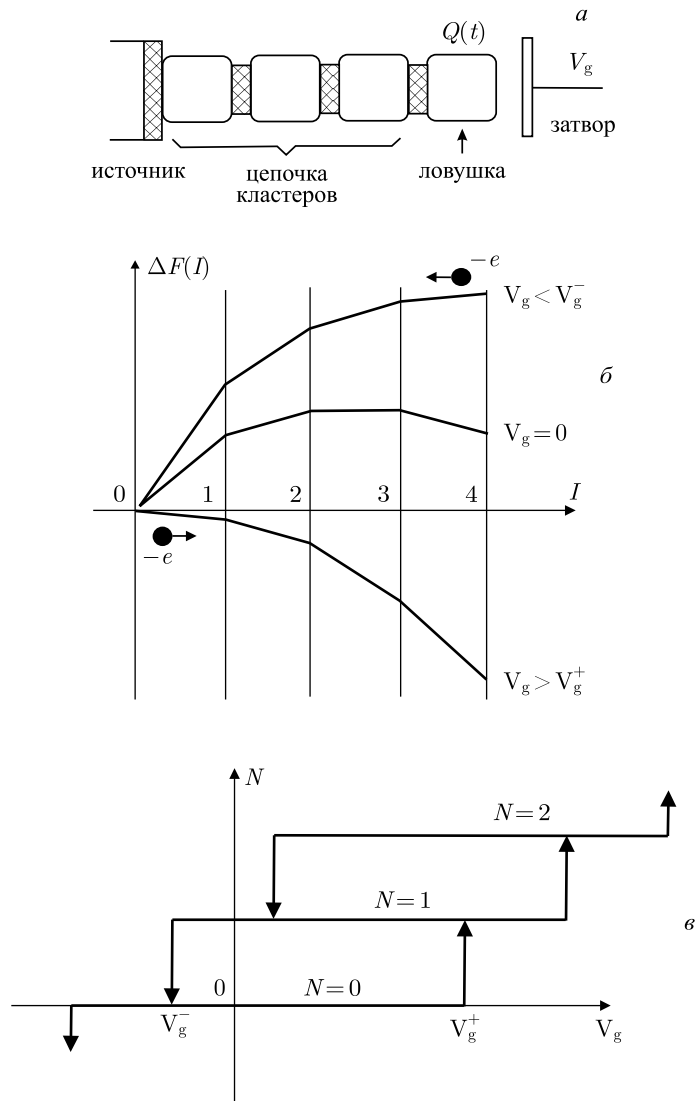


Рис. 9.7. Одноэлектронная локализация [11]: *a* — схема конструкции; *б* — электростатическая энергия избыточного электрона как функция его местоположения на одном из островков (при трех разных значениях напряжения затвора); *в* — статическая диаграмма прибора при $T \rightarrow 0$

в том, что он обладает внутренней памятью. На рисунке демонстрируется возможность одного или двух зарядов состояния крайнего островка в зависимости от напряжения затвора.

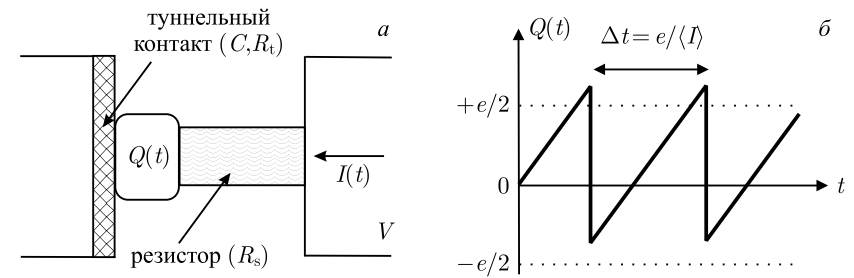


Рис. 9.8. Простейший одноэлектронный осциллятор [11]

Одно из применений одноэлектронного ящика — соединение, изображенное на рис. 9.8. Ток, протекающий через него, осциллирует с частотой

$$f = I/e,$$

при условии $R_s \gg R \gg R_q$.

Одноэлектронный транзистор. При гелиевых температурах в [363] впервые непосредственно наблюдалось коррелированное туннелирование отдельных электронов в системе из двух переходов, образованных единичной металлической гранулой субмикронных размеров, сопровождаемое блокадой туннелирования, возникающей из-за электростатических эффектов. При этом каждая ступенька лестницы соответствует изменению заряда гранулы на $\pm e$, а период по напряжению равен $\Delta V = \pm e/C_1$, где C_1 — емкость перехода с наименьшей проводимостью, $C_1 \ll \ll C_2$.

Для повышения рабочей температуры одноэлектронного прибора, например до $T = 300$ К необходимо уменьшить ширину перехода до нескольких нанометров, уменьшив тем самым емкость до 10^{-18} Ф. Это реализовано на установках с использованием сканирующего туннельного микроскопа. Его игла, малая проводящая частица (карборановая кластерная молекула [368, 369] или небольшой кластер атомов золота [375]) и подложка представляют собой одноэлектронную цепь из двух последовательных туннельных переходов¹⁾.

В работе [375] конструкция из двух туннельных переходов (она изображена на рис. 9.9) представляла собой пленку Au (111) с нанесенным диэлектриком толщиной ~ 10 Å, на которую укладывались кластеры золота с диаметром ~ 10 – 30 Å. Вольфрамовая

¹⁾ В работе [368] впервые получен работающий при комнатной температуре молекулярный одноэлектронный транзистор (ОЭТ) с металлическим затвором.

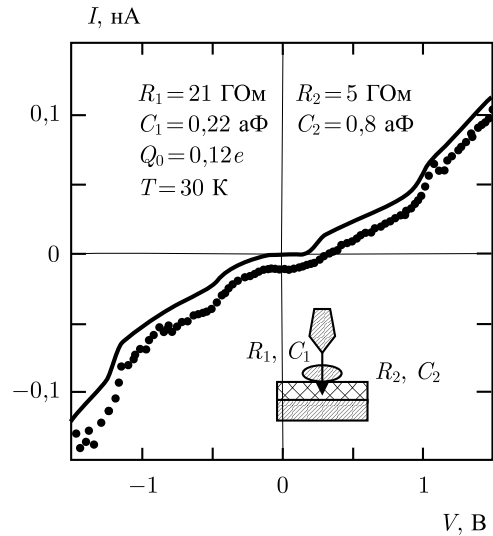


Рис. 9.9. ВАХ и схема прибора с двумя туннельными переходами. Точки — эксперимент [375]. Сплошная линия — расчетная ВАХ; приведены подгоночные параметры теории

игла туннельного микроскопа покрывалась пленкой Au толщиной $\sim 10^3 \text{ \AA}$. Можно считать, что как бы все три электрода изготовлены из золота. Зависимость $I(V)$, вычисленная для экспериментальных значений конструкции с подгоночными параметрами C_i, R_i и Q_0 , неплохо воспроизводит измеренную зависимость $I(V)$ ¹⁾. Экспериментальные зависимости качественно согласуются с теорией [11]. Неясной остается роль дискретности электронного спектра в грануле и определение электрической емкости в квантовом случае. Исследованию этой проблемы посвящены работы [378–380].

Требование высокого сопротивления контактов (около 100 кОм) в ОЭТ делает невозможным его использование в быстродействующих логических схемах. Это связано с тем, что при учете емкости подводящих проводников время переключения

¹⁾ В работах [372] сообщается о разработанной двумерной численной модели, на основе которой детально рассчитывается электростатический потенциальный профиль между электродами. В качестве исходных параметров используются технологические и электрофизические параметры ОЭТ и не используются подгоночные параметры, как в программе MOSES (<http://qt.tn.tudelft.nl/research/set/setnets/setnets.html>). На основе модели успешно описана экспериментальная ВАХ ОЭТ на основе Ti/TiO_x/Ti — туннельных переходов при $T = 103 \text{ К}$ [376].

оказывается слишком большим. С другой стороны, внутреннее время переключения ОЭТ, обусловленное малой внутренней емкостью контактов, может достигать 1 пс. В статье [370] подробно рассмотрена работа логических схем на основе одноэлектронного параметрона. Базовой ячейкой таких схем является система трех кластеров. Электрон может туннелировать между ними, вызывая поляризацию ячейки. Из этих ячеек может быть построена цепочка с емкостной связью, выполняющая логические операции с большим быстродействием. Подчеркивается, что вычисления являются почти обратимыми, так что энергетические затраты на 1 бит составляют величину меньше термодинамического предела $k_B T \ln 2$. Другим перспективным применением ОЭТ могут быть нейросети, целью которых является обработка сложнейшей информации, например, по распознаванию образов. Быстродействие для нейронных сетей не столь актуально, но зато можно достичь значительной плотности упаковки.

Наблюдать одноэлектронные процессы при комнатной температуре ($\sim 30 \text{ мЭВ}$) очень непросто. Пригодные для этого полупроводниковые кристаллики должны быть очень маленькими и упакованы в подходящую матрицу. Совсем недавно эта задача успешно решена на сконструированных германиевых квантовых

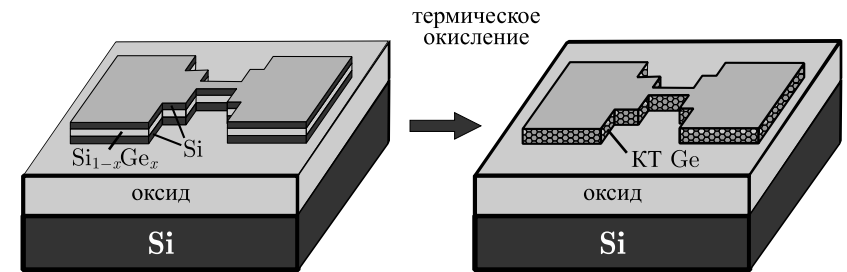


Рис. 9.10. Технологическая схема реализации квантовых точек Ge в [381]

точках (КТ) [381] (см. рис. 9.10). В трехслойной структуре Si (10 нм)–Si_{0,05}Ge_{0,95} (8 нм)–Si (2 нм) изготовлены вначале нанопроволочки шириной 20–50 нм и длиной 50–120 нм. После полного окисления SiGe германий собирается в КТ со средним диаметром 6 нм при плотности $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. На измеренных при комнатной температуре ВАХ отчетливо просматриваются кулоновские осцилляции.

В [383] разработана методика регистрации отдельных электронов в квантовой точке с разрешением по времени. Она основана на использовании квантового точечного контакта, связанного

с квантовой точкой емкостным образом. Вход индивидуальных электронов в квантовую точку и их последующий выход из нее наблюдался в реальном времени по соответствующим сигналам в квантовом точечном контакте. Анализ экспериментальных данных позволяет количественно определить вероятности заполнения размерно-квантованных уровней квантовой точки электронами, а также детально изучить характер взаимодействия между квантовой точкой и резервуаром.

ОЭТ можно назвать фундаментальным изобретением по использованию зарядовых эффектов — кулоновской блокады¹⁾.

В сообщении группы японских исследователей [219] содержится сведения о детальном изучении нескольких типов ОЭТ: Cu/Al/Cu, Al/Cu/Al и Al/Al/Al (источник/островок/сток). При изготовлении ОЭТ широко применяется алюминий, потому что тонкий диэлектрический слой для туннельного барьера может быть легко сформирован термическим окислением алюминия. При попытке использовать медь и золото оказалось, что соединение Au/AlO_x/Al не было устойчиво и туннельное сопротивление менялось самопроизвольно в пределах нескольких минут и даже часов. Еще более неустойчива структура Cu/AlO_x/Al (дрейф параметров продолжался более суток). Для изготовления всех структур использовались фото- и электроннолучевая литографии, плазменное сухое травление и методика углового напыления²⁾.

Один проводник (островковый электрод) связан с двумя массивными электродами (источник и сток) небольшими туннельными контактами, а электрод затвора емкостным способом «соединен» с островковым электродом. Напряжение затвора на ОЭТ регулирует проводимость через оба контакта, вследствие того, что оно изменяет электростатический потенциал островкового электрода. Его эквивалентная схема показана на рис. 9.11: островковый электрод связан посредством двух туннельных контактов с генератором напряжения V , который и обеспечивает протекание тока. Островковый электрод, кроме того, емкостным образом связан с электродом затвора, благодаря которому подается напряжение V_g . Обозначим емкости двух туннельных контактов, через которые течет ток,

¹⁾ Транзистор — название условное, так как прибор выполняет лишь вентиляционные функции.

²⁾ В работе [382] сообщается об экспериментальных исследованиях транспортных свойств структуры Nb/Al/AlO_x/Nb для использования в современных элементах памяти.

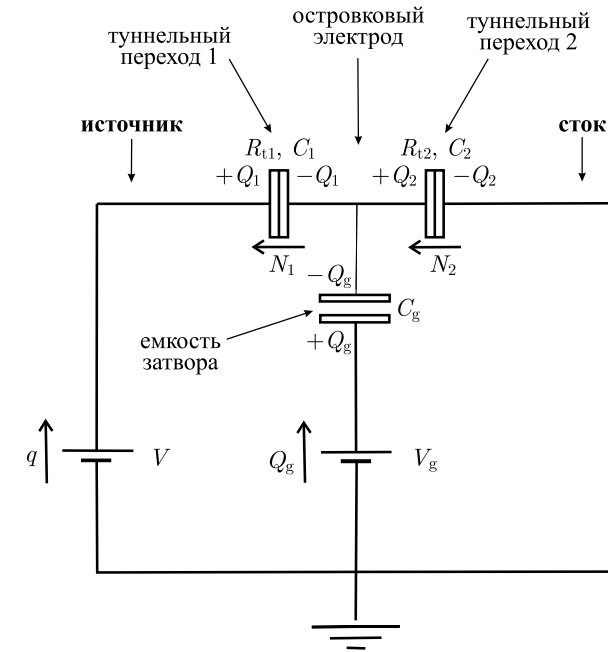


Рис. 9.11. Эквивалентная электрическая схема ОЭТ

как C_1 и C_2 , а емкость соединения затвор-остров, как C_g ; соответствующие заряды, как Q_1 , Q_2 и Q_g ; число электронов, проходящих через каждое туннельное соединение в направлении стрелок, как N_1 и N_2 , соответственно. Используя закон Кирхгофа для двух электрических контуров, мы находим

$$\frac{Q_1}{C_1} + \frac{Q_2}{C_2} = V, \quad (9.12)$$

$$\frac{Q_g}{C_g} + \frac{Q_2}{C_2} = V_g. \quad (9.13)$$

Островковый электрод «переносит» заряд

$$-Q_1 + Q_2 - Q_g = -e(N_2 - N_1), \quad (9.14)$$

который меняется только туннелированием электронов через него. Полная свободная энергия ОЭТ равна

$$F(N_1, N_2) = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2} + \frac{Q_g^2}{2C_g} - qV - Q_g V_g, \quad (9.15)$$

Здесь, первые три слагаемых — зарядовые энергии и остальные два — работы, выполненные генераторами напряжения. Общий

заряд, который «перенес» генератор напряжения V через цепь, равен

$$q = Q_1 + eN_1. \quad (9.16)$$

Используя уравнения (9.12)–(9.15), мы исключаем Q_1 , Q_2 и Q_g , заменяя их на N_1 , N_2 , V и V_g в уравнении (9.15), и получаем

$$F(N_1, N_2) = \frac{[C_g V_g - e(N_2 - N_1)]^2}{2C_\Sigma} - eN_1 V \frac{C_2 + C_g}{C_\Sigma} - eN_2 V \frac{C_1}{C_\Sigma} + \text{const}, \quad (9.17)$$

где введена емкость $C_\Sigma = C_g + C_1 + C_2$, а const — слагаемые, не зависящие от N_1 и N_2 .

Возможность туннелирования зависит от того, увеличивается ли из-за туннелирования свободная энергия ОЭТ или уменьшается. Если состояние системы с меньшей свободной энергией существует, то туннелирование возможно. Условию запрещения туннелирования в контакте 1 соответствует увеличение энергии:

$$F(N_1 \pm 1, N_2) > F(N_1, N_2) \implies \implies \frac{1}{C_2 + C_g} \left(Q_g - \frac{e}{2} \right) < V < \frac{1}{C_2 + C_g} \left(Q_g + \frac{e}{2} \right), \quad (9.18)$$

где мы вводим определение внутреннего заряда на грануле как

$$Q_g \equiv C_g V_g - e(N_2 - N_1). \quad (9.19)$$

Таким же способом записывается условие кулоновской блокады контакта 2:

$$F(N_1, N_2 \pm 1) > F(N_1, N_2) \implies \implies -\frac{1}{C_1} \left(Q_g + \frac{e}{2} \right) < V < -\frac{1}{C_1} \left(Q_g - \frac{e}{2} \right). \quad (9.20)$$

Ток полностью блокируется, когда оба неравенства (9.18) и (9.20) выполнены. На рис. 9.12 изображена диаграмма блокады («кулоновский алмаз»). Для величин, соответствующих точке A на рис. 9.12, ток протекать не может. С увеличением напряжения на затворе V_g значения параметров смещаются от т. A в т. B , кулоновская блокада туннельного соединения 2 снимается и один электрон туннелирует от стока к островковому электроду, ($N_2 \rightarrow N_2 + 1$). Если неравенство $F(N_1, N_2 + 1) > F(N_1 + 1, N_2 + 1)$ выполняется, туннелирование через 1 также возможно. Значение заряда на электроде затвора, необходимого

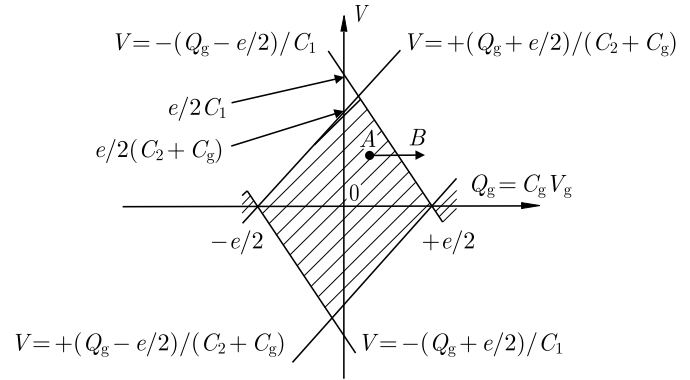


Рис. 9.12. Диаграмма носит название «кулоновский алмаз» ОЭТ (см. (9.19), где $N_1 = N_2$). Гранула в идеальном случае нейтральна

для включения тока, может быть меньше заряда электрона $|e|$. Поэтому структура, изображенная на рис. 9.11, и называется одноэлектронным транзистором (ОЭТ).

Рис. 9.13а является продолжением рис. 9.12 по горизонтальной оси. При изменении напряжения затвора V_g , проводимость меняется периодически, как показано на рис. 9.13в. Это явление называют кулоновскими осцилляциями. В области нулевой проводимости, число электронов N на островковом электроде фиксировано. Максимумам проводимости (кондактанс) соответствует ступенчатое изменение N , как показано на рис. 9.13б. За исключением центральной области диаграммы, левая часть рисунка соответствует появлению положительного заряда на грануле, а правая — отрицательному. Ступенчатое увеличение числа электронов на островке также является ярким проявлением кулоновских осцилляций.

При фиксированном напряжении затвора V_g на рис. 9.14а приведены ВАХ ОЭТ при $T = 2,3$ К, а на рис. 9.14б — его дифференциальное сопротивление dV/dI . В диапазоне напряжений -20 мВ и $+20$ мВ заметна кулоновская блокада.

На рис. 9.15а приведена экспериментальная зависимость падения напряжения на структуре $V(V_g)$ при $T = 2,2$ К. Через структуру поддерживался постоянный ток (0,2 нА). Колебания на рисунке часто называют кулоновскими осцилляциями. Пики в колебаниях соответствуют открытым состояниям («включено») ОЭТ, а минимумы — закрытым состояниям («выключено»). По периоду этих осцилляций определяется емкость затвора $C_g = e/\Delta V_g$.

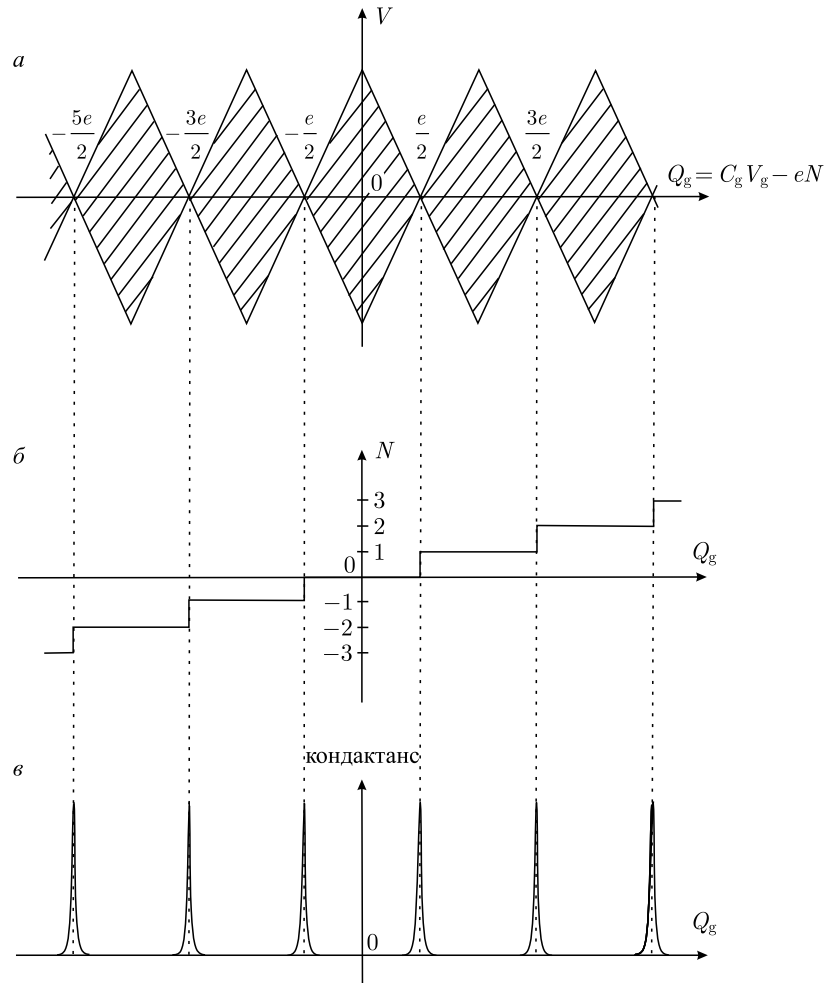


Рис. 9.13. Кулоновские осцилляции (периодический кулоновский алмаз): электронное туннелирование блокируется в режиме ожидания (для простоты опущены некоторые детали рис. 9.12) (а); число избыточных электронов на островковом электроде (б); кондактанс ОЭТ (в)

В табл. 9.1 приведены экспериментальные данные для различных ОЭТ, взятые из работы [219].

Как подсчитать кондактанс и ВАХ? Крайние электроды ОЭТ сделаны из одинакового металла. Перенесем из электрода 2 N_2 электронов на бесконечность, затратив работу $N_2 W_2$. Затем из бесконечности перенесем N_1 электронов на электрод — сток 1 ($N_1 < N_2$). При этом затраченная работа равна $-N_1 W_1$. Оставше-

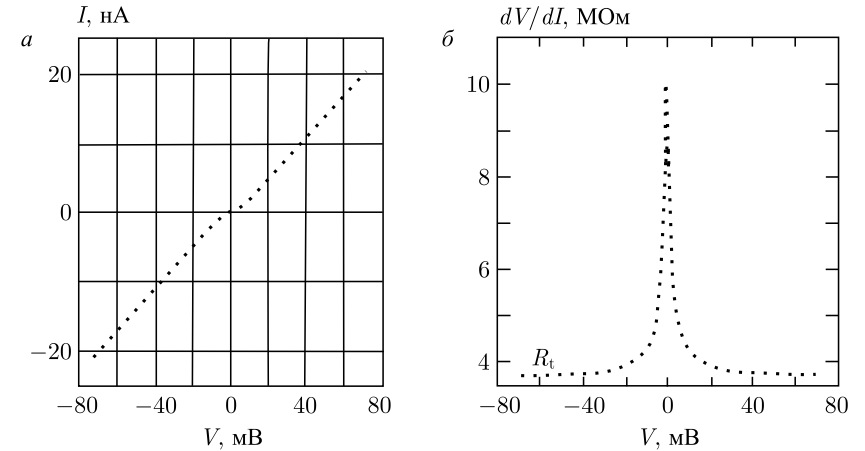


Рис. 9.14. ВАХ Al/Al/Al-ОЭТ (а). Его дифференциальное сопротивление (б) [219]

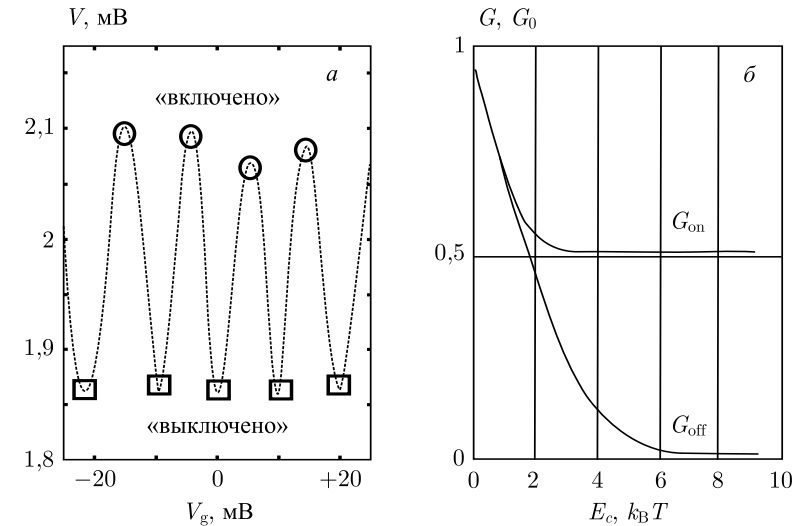


Рис. 9.15. Кулоновские осцилляции падения напряжения на Al/Cu/Al-ОЭТ при постоянном токе через структуру (а). Вычисленная температурная зависимость приведенного кондактанса ОЭТ (б), G_0 — высокотемпературный кондактанс [219]

ся число электронов $N_2 - N_1 \equiv N$ перенесем из бесконечности на центральный электрод — кластер. При этом затрачена работа $-NW_3 + \frac{(-Ne)^2}{2C_3}$. C_3 — собственная емкость кластера, $C_3 \approx$

Таблица 9.1. Перечень образцов ОЭТ [219]. E_c — одноэлектронная зарядовая энергия, R_t — сопротивление обоих туннельных контактов ОЭТ, ΔV_g — период напряжения затвора, соответствующий кулоновским осцилляциям, C_g — емкость между островковым электродом и затвором

Серия	Структура	E_c (мэВ)	R_t (МОм)	ΔV_g (мВ)	C_g (аФ)
A	Cu/Al/Cu	0,478	4,5	14	11,0
B	Al/Cu/Al	0,490	5,0	20	8,0
C	Al/Al/Al	0,471	3,1	19	8,4

$\approx C_\Sigma = 2C + C_g$, а собственные емкости крайних электродов предполагаются бесконечно большими и $W_2 = W_1$ (так как они сделаны из одного и того же металла).

Запишем изменение свободной энергии системы в результате такого процесса:

$$\Delta F(N, V_g) = W_2(N_2 - N_1) - NW_3 + \frac{(-Ne)^2}{2C_3} - eN\varphi_{\text{ext}}, \quad (9.21)$$

где

$$\varphi_{\text{ext}}(V_g) = \frac{C_g}{C_\Sigma} V_g + \frac{2C}{C_\Sigma} V, \quad (9.22)$$

а φ_{ext} — электростатический потенциал, который создает поле затвора (V_g — электростатический потенциал затвора) на островке.

В приближении линейного отклика выражение для кондуктанса квантовой точки, который определяется как $G = I/V$ в пределе $V \rightarrow \infty$, получено Беенаккером [384] (см. также [365]). Игнорируя дискретность уровней, получаем, что

$$G = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{R_{1t} + R_{2t}} \sum_{N=0}^{\infty} P(N, V_g) \Gamma(\Delta F), \quad (9.23)$$

$R_{1t} + R_{2t} = 2R_t$ (туннельные сопротивления левого и правого перехода равны), а ΔF определяется изменением F при переходе N -го электрона при заданном V_g , P — статистическая вероятность (нормированная на единицу), выраженная как

$$P(N, V_g) = \frac{\exp[F(N, V_g)/k_B T]}{\sum_{N=0}^{\infty} \exp[F(N, V_g)/k_B T]}. \quad (9.24)$$

Напомним, что экспериментальное и теоретическое изучение одноэлектронных эффектов начиналось на гетероструктурах GaAs/AlGaAs. Важным отличием потенциальных барьеров в этих структурах является их значение U (много меньше)

и ширина L (много больше, чем для металлов). В связи с этим время туннелирования $\tau \sim L\sqrt{m/U}$ велико и начинает играть важную роль в одноэлектронных явлениях.

На ВАХ структуры проявляются особенности при напряжении V , если $eV\tau/\hbar \gg 1$. Из экспериментов следует, что оценки масштаба нелинейностей по напряжению, $\hbar/e\tau \simeq 1$ –10 мэВ, вполне совпадают с масштабом кулоновских особенностей. Этим особенностям и соответствуют периодическая немонотонность — кулоновская лестница. Период ее зависит от отношения емкостей C_1/C_2 и сопротивлений R_1/R_2 .

Теория ОЭТ полностью описывается вероятностями P_N нахождения избыточного (*целого*) числа электронов N на островке, роль которого может выполнять либо почти макроскопический образец [361, 362], либо кластер, либо отдельная молекула или атом. N меняется на $+1$, когда электрон туннелирует через контакт 1 (с электрода на остров) и на -1 , когда — через контакт 2 (с острова на электрод). Следуя работе Короткова и Назарова [366], динамику прибора можно определить четырьмя туннельными скоростями Γ_1^\pm и Γ_2^\pm , которые зависят от N и приложенного напряжения V . Управляющее кинетическое уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_N}{\partial t} = & P_{N-1}(\Gamma_1^+(N-1) + \Gamma_2^-(N-1)) + P_{N+1}(\Gamma_1^-(N+1) + \\ & + \Gamma_2^+(N+1)) - P_N(\Gamma_1^+(N) + \Gamma_1^-(N) + \Gamma_2^+(N) + \Gamma_2^-(N)). \end{aligned} \quad (9.25)$$

При условии $\sum_N P_N = 1$ стационарному процессу, $\partial P_N/\partial t = 0$, соответствует соотношение

$$P_N(\Gamma_1^+(N) + \Gamma_2^-(N)) = P_{N+1}(\Gamma_1^-(N+1) + \Gamma_2^+(N+1)). \quad (9.26)$$

Для известных Γ_i и P_N определяется ток

$$I = e \sum_N P_N(\Gamma_1^+(N) - \Gamma_1^-(N)) = e \sum_N P_N(\Gamma_2^+(N) - \Gamma_2^-(N)). \quad (9.27)$$

Предполагая, что время туннельного перехода много больше времени релаксации, неупругими процессами можно пренебречь.

$$\Gamma_i^\pm(N) = \frac{\pm I_i(\pm \Delta F_i^\pm(N)/e)}{e(1 - \exp(-\Delta F_i^\pm(N)/k_B T))}, \quad i = 1, 2, \quad (9.28)$$

$$\begin{aligned}\Delta F_1^\pm(N) &= \pm \frac{e^2}{C_\Sigma} \left(\frac{C_2 V}{e} \mp \frac{1}{2} - N - \frac{Q_0}{e} \right), \\ \Delta F_2^\pm(N) &= \pm \frac{e^2}{C_\Sigma} \left(\frac{C_1 V}{e} \mp \frac{1}{2} + N + \frac{Q_0}{e} \right),\end{aligned}\quad (9.29)$$

где $I_i(V)$ — зависимость тока (через соответствующий контакт) от приложенного напряжения V , Q_0 — остаточный («residual») заряд, индуцированный на островке внешним полем, $C_\Sigma = C_1 + C_2$. Величина Q_0 имеет смысл дробной части нескомпенсированного электрического заряда гранулы [385].

В соответствии с результатами Стрэттона [386] (см. также [387]) ВАХ транзистора отображается следующим выражением:

$$I(V) = \frac{\hbar}{2e\tau R(T)} \left(\exp\left(\frac{2eV\tau^+}{\hbar}\right) - \exp\left(\frac{-2eV\tau^-}{\hbar}\right) \right), \quad (9.30)$$

где

$$R(T) = \frac{\hbar R}{2\pi\tau k_B T} \sin\left(\frac{2\pi\tau k_B T}{\hbar}\right), \quad (9.31)$$

$$\tau = \int_0^L dx \sqrt{\frac{m}{2U(x)}}, \quad \tau^+ = \int_0^L dx \frac{x}{L} \sqrt{\frac{m}{2U(x)}}, \quad \tau^- = \tau - \tau^+,$$

R — асимптота сопротивления при низких напряжениях и температуре, $U(x)$ и L — профиль барьерного потенциала и его ширина.

Теория, фрагмент которой кратко изложен здесь, применялась неоднократно. На рис. 9.9 показана ВАХ, снятая авторами работы [375], а затем рассчитанная ими по этой теории.

Зависимость $I(V)$, рассчитанная для экспериментальных значений конструкции с подгоночными параметрами C_i , R_i и Q_0 , неплохо воспроизводит измеренную.

§ 3. ВАХ металлической квантовой точки

Туннельным током между двумя массивными электродами берегами можно управлять, если между ними поместить гранулу-кластер. На первый взгляд вероятность туннелирования электронов, а следовательно и ток, должны быть значительно выше, благодаря наличию гранулы между берегами, чем в случае ее отсутствия. Однако в экспериментах с кластерами почти сферической [363, 375, 391, 392] и дискообразной формы [378, 393], вблизи нулевого напряжения вплоть до некоего порога, наблюдается обратная картина: ВАХ содержит плато, на котором ток практически отсутствует.

В работах [375, 391, 392] конструкция из двух туннельных переходов (она изображена на рис. 9.9) представляла собой пленку Au (111) с нанесенным диэлектриком толщиной $\sim 10 \text{ \AA}$, и диэлектрической проницаемостью $\varepsilon \approx 3$, на которой формировались кластеры золота формы близкой к сферической. Вольфрамовая игла (с малой кривизной поверхности) туннельного микроскопа покрывалась пленкой Au толщиной примерно 10^3 \AA . Можно считать, что все три электрода (два из них с плоской поверхностью) изготовлены из золота. По измеренной зависимости $I(V)$, используя схемотехнический подход работы [366], подобраны емкости, туннельные сопротивления переходов и остаточный (дробный) заряд Q_0 гранулы.

Подобные измерения выполнены в работах [378, 393]. Отличительные особенности: объектом исследования были островки-кластеры дискообразной формы одноатомной высоты; толщина диэлектрической пленки $\sim 1,4 \text{ нм}$, ее диэлектрическая проницаемость $\varepsilon \sim 2,7$; острие микроскопа выполнено из Pt/Ir.

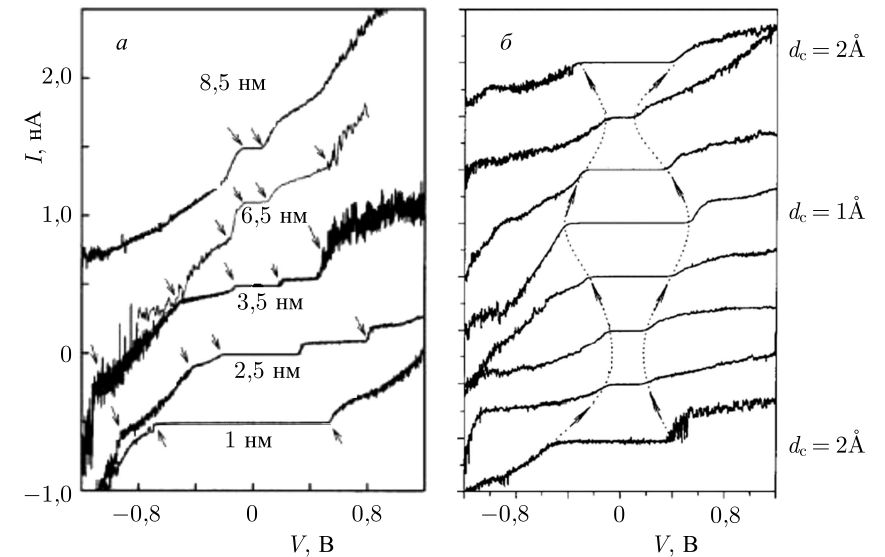


Рис. 9.16. ВАХ ОЭТ на дискообразных кластерах золота: в зависимости от диаметра диска (а) [378]; в зависимости от удаленности от коллектора (б), $T = 5 \text{ K}$ [393]

Возможность прохождения дробного заряда при туннелировании обсуждалась в обзоре [395]. При обсуждении взаимной зарядки малых металлических частиц в работе [7] эта ситуация

вообще не рассматривалась, хотя ее возможность следует из условия минимума полной энергии системы гранул в нанокompозитах [113, 269]. В перколяционных системах предполагается солитонное происхождение заряда Q_0 на каждой грануле, численному расчету которого и посвящен ряд работ (см. [385, 396, 397] и ссылки в них). Проблема, возможно, имеет отношение к дробному квантованию, когда разделение квантовых чисел заряда и спина электрона является важным [398]. Этому вопросу, происхождению плато ВАХ, его асимметрии, а также роли дискретности электронного спектра гранулы в туннелировании электронов уделено недостаточное внимание.

В качестве характерных особенностей в поведении ВАХ из экспериментальных зависимостей $I(V)$ можно выделить следующее (рис. 9.16).

1. Ширина токовой щели примерно пропорциональна обратному радиусу диска, что не позволяет однозначно установить ее классическое или квантовое происхождение. С другой стороны, помимо плато ВАХ для дисков диаметром 2,5 и 3,5 нм четко видна ступень квантовой лестницы.

2. Ширина щели для диска диаметром 3,5 нм не монотонно меняется с изменением расстояния коллектор-кластер при фиксированном расстоянии эмиттер-кластер, т. е. в зависимости от фракции напряжения.

3. Плато для диска радиусом 4 нм уменьшается примерно на 30% при увеличении температуры от 5 К до 77 К.

4. Для малых расстояний между электродами емкости туннельных контактов не могут интерпретироваться как классические.

В работе [399] построена аналитическая модель экспериментов [375, 378, 391–393] и рассчитана вольт-амперная характеристика трехэлектродной структуры, центральным электродом которой является металлический кластер.

Предварительный анализ и постановка задачи. Рассмотрим сферические кластеры одновалентного Au в диапазоне радиусов $R \simeq 7\text{--}14 \text{ \AA}$, $R = N_0^{1/3} r_s \Rightarrow N_0 \simeq 100\text{--}600$ ($r_s = 3,01 a_0$ — среднее расстояние между электронами, a_0 — боровский радиус). Аналогично для дисков: $R \simeq 10\text{--}85 \text{ \AA} \Rightarrow N_0 \simeq 14\text{--}10^3$. Введем характерную зарядовую энергию $\tilde{E}_C = e^2/C$, где C — электрическая емкость [345]. Для сфер и дисков соответственно получим $\tilde{E}_C \simeq 1,82\text{--}1,06$ и $3,2\text{--}0,42$ эВ. Рассматриваемые температуры системы $T < 30 \text{ К} \simeq 0,003$ эВ. Определим спектр электронов в цилиндрических и сферических ямах конечной глубины.

Спектр волновых чисел в цилиндрической и сферической потенциальной яме глубиной $U_0 < 0$ определяется из условия непрерывности логарифмической производной волновой функции на границе ямы.

Поскольку для диска система имеет цилиндрическую симметрию, то уравнение Шредингера целесообразно решать в цилиндрической системе координат, ось z которой совпадает с аксиальной осью системы. Начало координат выберем в центре ямы. Для ямы цилиндрической формы (радиусом R , длиной H) постоянной глубины $U_0 < 0$ и с вертикальными стенками уравнение Шредингера имеет вид

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\nabla_{\rho, \varphi}^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + U_0 \theta(\rho - R) \theta(z \pm H/2) \right\} \Psi(\rho, \varphi, z) = \mathcal{E} \Psi(\rho, \varphi, z), \quad (9.32)$$

где m_e — масса электрона. Произведение ступенчатых функций означает отличие от нуля потенциальной энергии только внутри ямы-цилиндра. Решение уравнения проще всего искать в виде

$$\Psi(\rho, \varphi, z) = \frac{1}{\sqrt{\rho}} u(\rho) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \psi(z). \quad (9.33)$$

Пренебрегая областями вблизи ребер оснований, где невозможно сшить волновые функции внутри и вне ямы, так как здесь поверхность не является гладкой и производная волновой функции по нормали к поверхности не существует¹⁾, представим

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_\perp + \mathcal{E}_\parallel. \quad (9.34)$$

Тогда переменные в уравнении (9.32) разделяются и необходимо решать два уравнения для радиального и продольного движений. Для радиальной волновой функции уравнение имеет вид ($\mathcal{E}_\perp - U_0 = \hbar^2 k_\perp^2 / 2m_e$)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} + \left[\frac{m^2 - 1/4}{\rho^2} + U_0 \theta(\rho - R) \right] u(\rho) = \mathcal{E}_\perp u(\rho), \quad (9.35)$$

а для продольной — (8.1), где $L_z \rightarrow H$; ($\mathcal{E}_\parallel - U_0 = \hbar^2 k_\parallel^2 / 2m_e$).

¹⁾ аналогичная проблема возникает и при расчете спектра в яме-кубе (см. § 5 главы 7).

Граничные условия приводят к уравнению ($k_{\perp} \rightarrow k_{nm}$):

$$k_{nm} \frac{I'_m(k_{nm}R)}{I_m(k_{nm}R)} = \varkappa_{nm} \frac{K'_m(\varkappa_{nm}R)}{K_m(\varkappa_{nm}R)}. \quad (9.36)$$

Здесь I_m — функция Бесселя, K_m — функция Макдональда, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (азимутальное квантовое число), главное квантовое число $n = 1, 2, 3, \dots$ нумерует корни уравнения (9.36) для заданного значения m .

Как и в случае кластеров-кубиков (§5 гл. 7), воспользуемся теорией возмущения [345]:

$$k_{nm} = k_{nm}^{(0)} + k_{nm}^{(1)} + \dots, \quad |k_{nm}^{(1)}/k_{nm}^{(0)}| \ll 1,$$

где в качестве нулевого приближения $k_{nm}^{(0)}$ взят спектр бесконечно глубокой цилиндрической ямы. Числа $k_{nm}^{(0)}$ определяются решениями уравнения

$$I_m(k_{nm}^{(0)}R) = 0.$$

Найденная поправка первого порядка имеет вид

$$k_{nm}^{(1)} = \frac{k_{nm}^{(0)} K_m(\varkappa_{nm}^{(0)}R)}{R \varkappa_{nm}^{(0)} K'_m(\varkappa_{nm}^{(0)}R)}.$$

Вычисления для вышперечисленных параметров приводит к результату $k_{nm}^{(1)} < 0,07 k_{nm}^{(0)}$, подтверждающему достаточную точность теории возмущения для данной задачи.

Квантование компоненты волнового вектора вдоль оси цилиндра ($k_{\parallel} \rightarrow k_i$) определяется решением уравнения (8.1) с $\alpha \rightarrow i$, $L \rightarrow H$, где i — целые числа. Спектр электронов в диске вычисляется как в (9.34) с $\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}_{nmi}$. Помимо вырождения по спине имеет место двукратное вырождение по знаку индекса m , так как $k_{n,m} = k_{n,-m}$. В дальнейшем, спектры кластеров обозначим как \mathcal{E}_p . Все уровни нумеруются в порядке возрастания энергии, $p = 1, 2, 3, \dots$ — номер *одноэлектронного состояния*.

В случае сферического кластера радиусом R необходимо решить уравнение

$$k_{nl} \frac{j'_l(k_{nl}R)}{j_l(k_{nl}R)} = i \varkappa_{nl} \frac{h_l^{(1)'}(i \varkappa_{nl}R)}{h_l^{(1)}(i \varkappa_{nl}R)}, \quad (9.37)$$

где $k = \sqrt{k_0^2 - \varkappa_{nl}^2}$, $\hbar k_0 = \sqrt{2m_e|U_0|}$, $\hbar \varkappa_{nl} = \sqrt{2m_e|\mathcal{E}_{nl}|}$, $i = \sqrt{-1}$, $h_l^{(1)}$ и j_l — сферические функции l -го порядка Ханкеля первого рода и Бесселя, штрих означает производную по всему

аргументу, \mathcal{E}_{nl} — энергетический спектр, $n = 1, 2, 3, \dots$ нумерует корни уравнения (9.37) для заданного значения l , l — орбитальное квантовое число. Помимо вырождения по спине имеет место $(2l + 1)$ -кратное вырождение уровней по магнитному квантовому числу.

Расчет для указанных размеров в обоих случаях дает близкие величины дискретности спектра вблизи верхнего занятого уровня $\mathcal{E}^{\text{НО}}$ при $T = 0$: $\Delta \mathcal{E}_p \approx 1,2\text{--}0,3$ эВ. Таким образом экспериментам [375, 378, 391, 392] для всего диапазона значений R в области щели тока соответствует режим заметного квантования уровней в кластере:

$$\frac{1}{2} \tilde{E}_C \approx \Delta \mathcal{E}_p \gg k_B T. \quad (9.38)$$

На ВАХ, по-видимому, сосуществуют две структуры: эффекты квантования спектра и кулоновской блокады. Вольт-амперная характеристика должна представлять собой суперпозицию *квантовой* лестницы с шагом $\sim \Delta \mathcal{E}_p/e$ и *классической* кулоновской лестницы электростатической природы с шагом $\sim \tilde{E}_C/e$ по напряжению. Однако, как показывают измерения в [369, 389], для молекулярных систем дискретность уровней на ВАХ фактически не проявляется. Мало заметна квантовая лестница и в экспериментах со сферическими частицами [363, 375, 391, 392]. С другой стороны о ее наблюдении в мелких квантовых точках сообщается в обзоре [388]. По мнению авторов [399] она проявляется в экспериментах с квантовыми кластерами-дисками в работах [378, 393] и важнее всего — дискретность спектра фактически определяет щель ВАХ структур, исследованных в [375, 378, 391–393].

Рассмотрим задачу в несколько этапов и введем обозначения.

Туннельная структура до приложения разности потенциалов. Левый и правый электроды (эмиттер и коллектор) представляют собой резервуары электронов с континуальными энергетическими спектрами, занятыми в соответствии с фермиевской функцией распределения:

$$f(\mathcal{E}^{e,c}) = \{1 + \exp[(\mathcal{E}^{e,c} + W_0^{e,c})/k_B T]\}^{-1}, \quad (9.39)$$

где $W_0 > 0$ — работа выхода электронов из полубесконечного металла. Во всех случаях энергии $\mathcal{E} < 0$ отсчитываются от вакуумного уровня, т.е. от потенциальной энергии электрона вдали от всей трехэлектродной структуры, где поле отсутствует.

Химический потенциал μ электронов кластера в квантовом случае находится из условия нормировки:

$$\sum_{p=1}^{\infty} f(\mathcal{E}_p - \mu) = N, \quad (9.40)$$

где суммирование проводится по всем *одночастичным состояниям*, N — полное число термализованных (с учетом избыточных или недостающих) электронов проводимости в грануле и

$$f(\mathcal{E}_p - \mu) = \left\{ 1 + \exp [(\mathcal{E}_p - \mu)/k_B T] \right\}^{-1}. \quad (9.41)$$

Если спектр известен, то из уравнения (9.40) можно определить химический потенциал нейтральных кластеров Au_N . На диаграммах рис. 9.17 представлены спектры и расположение

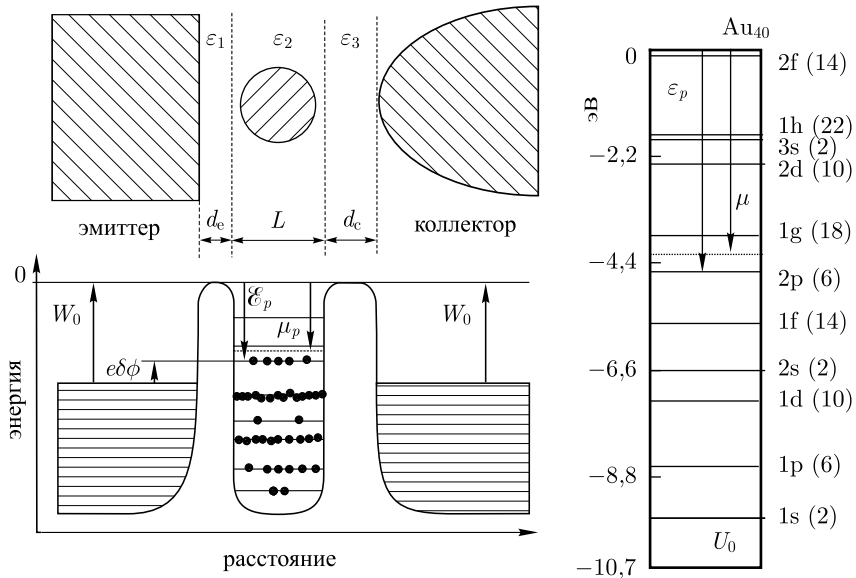


Рис. 9.17. Энергетическая схема туннельной структуры (слева) до приложения напряжения и спектр электронов в сферическом магическом кластере Au_{40} (справа) [399]

энергии Ферми в кластерах-сферах. Энергия Ферми немагических кластеров совпадает с реальным уровнем в кластере. Для магических — она располагается в запрещенных промежутках между термами. Температурная зависимость энергии Ферми, как и ожидалось, является слабой и полностью определяется си-

стематикой уровней в ямах, а также числом электронов. Вычисления показывают, что температурный градиент химического потенциала может быть как положительным так и отрицательным, а при некоторых температурах меняет знак (рис. 9.18). Похожие зависимости $\mu(R, T)$ для магических кластеров Na_N

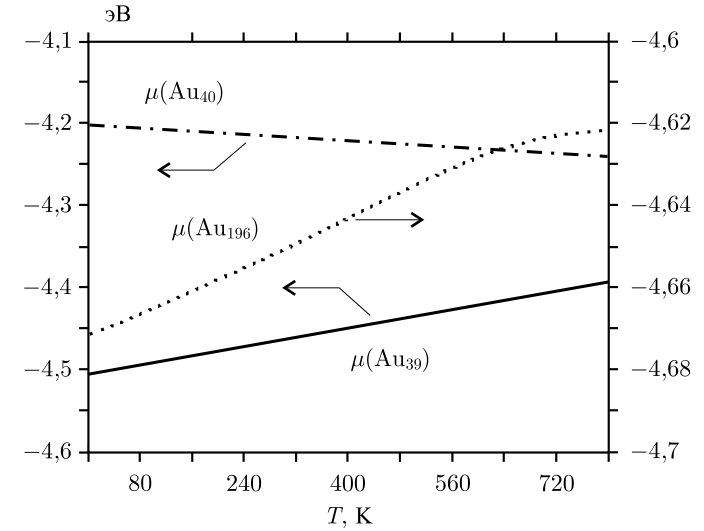


Рис. 9.18. Температурная зависимость химических потенциалов немагического Au_{39} и магических кластеров золота Au_{40} и Au_{196} [399]

были рассчитаны в [102]. При комнатных температурах зависимость $\mu(R, T)$ может заметно влиять на ВАХ туннельной структуры.

Между кластером и электродами возникает контактная разность потенциалов (см. рис. 9.17):

$$\delta\phi = (W_0 + \mu_p)/e. \quad (9.42)$$

Равновесие будет достигаться путем зарядки кластера, так как его емкость конечна. Если $|\mu_p| < W_0$, кластер заряжается положительно с зарядом $Q_0 = -e(N' - N_0) > 0$, где N' определяется решением уравнения (9.40) с заменой $\mu_p \rightarrow -W_0$ и спектром \mathcal{E}_p сдвинутым на $-e\delta\phi$ в соответствии с теоремой Купменса. Получим

$$Q_0 = C \delta\phi. \quad (9.43)$$

Это выражение отличается от определения Q_0 в ортодоксальной теории (см. выражение (29 b) в [365]).

В квазиклассическом приближении, $W_0 + \mu_p = \mu_1/R$, $\mu_1 = 1,9 \text{ эВ} \times a_0$, имеем $Q_0 \simeq +0,07e$ для всех металлов [345]. В квантовом случае при $T = 0$ следует сделать замену $\mu_p \rightarrow \mathcal{E}^{\text{НО}}$. Зависимость $Q_0(R)$ будет осциллирующей. В противоположном случае, когда $|\mu_p| > W_0$ кластер заряжается отрицательно ($\mu_p \rightarrow \mathcal{E}^{\text{LN}}$). Дробность заряда поясняется тем, что в структурах с проницаемыми барьерами волновые функции электронов не являются хорошо локализованными и электроны не могут трактоваться как классические частицы, поэтому фракция электрона (и его заряда) может быть обнаружена в другом электроде [11, 395].

Значение $Q_0 \approx +0,5e$ лучше всех остальных соответствует эксперименту [363] (см. рис. 2 в [363]), в котором измерялась ВАХ структуры, сформированной из двух крайних электродов (сплав Pb) и гранулы In радиусом $R = 100 \text{ нм}$, разделенных оксидными пленками. Интересно оценить Q_0 по (9.43). Так как работа выхода сплава неизвестна, используя соответственно 4 и 3,8 эВ для Pb и In, получим значительно отличающуюся величину, $Q_0 \approx +13,6e$. Однако, если принять правильное значение $Q_0 \approx +0,5e$, можно решить обратную задачу и найти работу выхода сплава свинца, используемого в эксперименте: 3,8012 эВ (вместо 4 эВ для Pb).

Структура под напряжением V . Вначале рассмотрим центральный электрод-гранулу во внешнем электрическом поле. Между эмиттером и коллектором приложено напряжение V . В приближении слабого электрического поля предположим, что под его действием ионная подсистема гранулы не деформируется, а деформируется только электронное облако, сформированное валентными и избыточными электронами.

Полная энергия гранулы является функционалом электронной концентрации, $\tilde{E}[n(r)]$. В функционал входит слагаемое, отвечающее за взаимодействие электронов и ионов кластера с внешним полем:

$$e \int [n(\mathbf{r}) - n_i(r)] (\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) d^3r. \quad (9.44)$$

Для простоты распределение положительного заряда (ионов) $n_i(r)$ предполагается сферически симметричным.

Запишем распределение электронной концентрации гранулы:

$$n(\mathbf{r}) = n_0(r) + \delta n_1(r) + \delta n_2(\mathbf{r}), \quad (9.45)$$

где $n_0(r)$ определяет число валентных электронов

$$N_0 = \int n_0(r) d^3r$$

в нейтральном кластере; δn_1 связано с избыточными $\Delta N > 0$ (или недостающими $\Delta N < 0$) электронами на грануле, $|\Delta N| \ll \ll N_0$, а распределение $\delta n_2(\mathbf{r})$ — с поляризацией нейтральной гранулы:

$$\int \delta n_1(r) d^3r = \Delta N, \quad \int \delta n_2(\mathbf{r}) d^3r = 0. \quad (9.46)$$

Полагаем, что распределения $n_0(r)$ и $n_1(r)$ сферически симметричны, а $n_2(\mathbf{r})$ аксиально симметрично. Разложим полную энергию кластера в функциональный ряд Тейлора вплоть до второго порядка по малым δn_1 и δn_2 :

$$\begin{aligned} \tilde{E}[n(\mathbf{r})] = \tilde{E}[n_0(\mathbf{r})] + \sum_j \int \frac{\delta \tilde{E}}{\delta n_j(\mathbf{r})} \delta n_j d^3r + \\ + \frac{1}{4} \sum_{j,k} \iint \frac{\delta^2 \tilde{E}}{\delta n_j(\mathbf{r}) \delta n_k(\mathbf{r}')} \delta n_j(\mathbf{r}) \delta n_k(\mathbf{r}') d^3r d^3r' + \dots \end{aligned} \quad (9.47)$$

Здесь функциональные производные берутся при $n(\mathbf{r}) = n_0(r)$, а каждый из индексов j и k принимает значения 1 и 2 в соответствии с определением (9.45). Нулевой член разложения в (9.47) $\tilde{E}[n_0(\mathbf{r})] \equiv \tilde{E}_{00}$ — полная энергия кластера до зарядки ($\Delta N = 0$) и в отсутствие внешнего поля ($E = 0$). Производная

$$\frac{\delta \tilde{E}}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu + e(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}), \quad (9.48)$$

где постоянная величина μ является химическим потенциалом электронов кластера. Для больших кластеров, т. е. в пренебрежении квантованием уровней, а также в отсутствие зарядки и внешнего поля $-\mu = W$.

Используя сферические координаты, поместим начало отсчета в центр гранулы, а ось z направим от коллектора к эмиттеру при сохранении между ними той же разности потенциалов (кластер отстоит на расстоянии d_0 от коллектора). Тогда $\mathbf{E} = E\hat{\mathbf{z}}$, где $\hat{\mathbf{z}}$ — единичный вектор вдоль оси z .

Поскольку избыточный заряд эффективно распределяется по поверхности, то целесообразно использовать в качестве $\delta n_1(r)$ функцию в виде

$$\delta n_1(r) = A \delta_D(r - R), \quad (9.49)$$

где $\delta_D(r - R)$ — дираковская дельта-функция, значения которой отличны от нуля только в $r = R$.

Несмотря на то, что вид формулы (9.49) соответствует полной экранировке избыточного заряда внутри гранулы, она удовлетворяет тестам данной задачи и весьма удобна для вычислений.

Используя приближение линейного отклика, представим (см. § 3 гл. 6.)

$$\delta n_2(r, \theta) = Y(\mathbf{r}) E \cos \theta. \quad (9.50)$$

Константа A в (9.49) и сферически симметричная функция $Y(r)$ в (9.50) определяются из условий нормировки (9.46) и глобального минимума функционала, $\delta \tilde{E}[n(\mathbf{r})] \rightarrow 0$.

Одно из интересующих нас слагаемых — это

$$-e \int \delta n_1(r) \varphi(z) d^3r,$$

где φ — электростатический внешний потенциал. Если промежуток эмиттер-коллектор вакуумный, то $\varphi = V(z - d_0)/d$, где $d = d_e + L + d_c$ — расстояние между коллектором и эмиттером, $d_0 = d_e + L/2$. При интегрировании в сферических координатах член пропорциональный z зануляется и в результате имеем $-e\Delta N \eta V$, где η — фракция напряжения.

Три других выражения

$$\int \frac{\delta n_1(\mathbf{r})\delta n_2(\mathbf{r}') + \delta n_1(\mathbf{r})\delta n_1(\mathbf{r}') + \delta n_2(\mathbf{r})\delta n_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (9.51)$$

дают основной вклад во второй порядок разложения (9.47). Первый интеграл в (9.51) для функций (9.49) и (9.50) интегрированием по углам сводится к нулю, второй и третий — вычислялись ранее при определении потенциала ионизации и поляризуемости

кластера $\alpha = -(4\pi/3) \int_0^\infty Y(r)r^3 dr \equiv R_{\text{eff}}^3$ [73] (см. § 3 гл. 6.).

Решая отдельно электростатическую задачу для структуры, изображенной на рис. 9.17, когда между гранулой и эмиттером находится слой диэлектрика толщиной d_e и с диэлектрической проницаемостью ε , имеем для фракции

$$\eta = \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 (d_e + \varepsilon_1 L / 2 \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 d_c + \varepsilon_1 \varepsilon_3 L + \varepsilon_2 \varepsilon_3 d_e} \equiv \eta^+, \quad (9.52)$$

где $L \equiv 2R$; для сферы радиусом R и диска толщиной H , соответственно, $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 1$. По формуле (9.52), используя значения расстояний коллектор-кластер $d_c = 1,5 \dots 2,5 \text{ \AA}$ из [378] и диапазон размеров кластеров, получаем $\eta^+ \lesssim 0,65$ и $\eta^+ \lesssim 0,55$

в исследуемых экспериментальных ситуациях с кластерами-сферами и дисками, соответственно.

В квазиклассическом приближении выражение для энергии заряженного кластера во внешнем электрическом поле приобретает вид

$$\tilde{E} = \tilde{E}_{00} + \mu \Delta N - e \Delta N \eta^+ V + (\Delta N)^2 \frac{\tilde{E}_C}{2} - \frac{\alpha E^2}{2}. \quad (9.53)$$

Исследуем вопрос о предельно возможных избыточных зарядах кластера данной структуры при наличии внешнего напряжения. Для удобства в дальнейшем будем использовать обозначение $n \equiv \Delta N$.

Кулоновская неустойчивость кластера в электрическом поле. Исследуем вопрос о предельно возможных избыточных зарядах кластера данной структуры при наличии внешнего напряжения. Следует отметить, что даже исчезающе малое внешнее электрическое поле приводит к нестабильности кластера из-за возможности туннелирования электронов в вакуум. Будем считать, что кластер релаксирует в метастабильное состояние за времена гораздо меньшие, чем промежутки между актами туннелирования. Возникающее, в результате зарядки, внутреннее электрическое поле может приводить к кулоновской нестабильности (кулоновскому взрыву)¹⁾. После обобщения результатов в квазиклассическом приближении максимальный электронный или ионный избыточный заряд равен

$$Q = \mp \left\{ (-\mu_{e,i} + |e\eta V|) \frac{R}{e} + \frac{e}{2} \right\}. \quad (9.54)$$

Для положительной ветви ($V > 0$) вольт-амперной характеристики в пределах (0–2) В имеем:

а) случай $G_1 \gg G_2$, т. е. $\eta \ll 1$. Переходы электронов между эмиттером и кластером происходят чаще, чем между кластером и коллектором, поэтому на кластере накапливаются электроны. В этом режиме максимально возможное их число

$$n_{\text{max}} \simeq W_e \frac{R}{e^2} + \frac{1}{2},$$

где $W_e = W_{e0} - \mu_{e1}/R$ и $n_{\text{max}} \simeq +2,5 - +6,5$;

б) случай $G_1 \ll G_2$, т. е. $\eta \approx 1$. Переходы электронов между кластером и коллектором происходят чаще, чем между класте-

¹⁾ Для уединенного кластера в отсутствие поля решение этой задачи изложено в § 5 гл. 7.

ром и эмиттером, поэтому на кластере наблюдается недостаток электронов. Это число находится через работу выхода ионов:

$$n_{\min} = -(W_i + |e\eta V|) \frac{R}{e^2} - \frac{1}{2},$$

где $W_i = W_{i0} - \mu_{i1}/R$ и $n_{\min} \approx -4 \div -11$.

Аналогично для отрицательной ветви ($V < 0$) вольт-амперной характеристики в пределах $(0 \dots -2)$ В:

а) случай $G_1 \gg G_2$, т.е. $\eta \ll 1$. На кластере наблюдается недостаток электронов,

$$n_{\min} \simeq -W_i \frac{R}{e^2} - \frac{1}{2} = -3,8 \div -10,6;$$

б) случай $G_1 \ll G_2$, т.е. $\eta \approx 1$, соответствует избытку электронов:

$$n_{\max} = (W_e + |e\eta V|) \frac{R}{e^2} + \frac{1}{2} \approx +3 \div +8.$$

В расчетах значения n_{\max} и n_{\min} необходимо ограничить целыми числами (избыточных и недостающих электронов). Учет квантования уровней может изменить эти числа не более чем на ± 1 в соответствии с первым неравенством в (9.38) (см. также [345]).

Эффективная частота столкновений возбужденных электронов в кластере определяется выражением (7.61). Используя приведенные ниже (7.61) оценки, получим $\tau_{\mathcal{E}} \Delta \mathcal{E} \simeq (0,52-0,17)\hbar$, т.е. уширение уровней. Только условие низкой температуры (второе из неравенств (9.38)), когда распределение электронов близко к ступенчатому, дает возможность проявлению дискретности спектра при резонансном протекании тока. Термализация «новых высокоэнергетических» электронов в кластере происходит гораздо быстрее, чем акты туннелирования. Они пополняют число собственных электронов кластера, меняя их распределение и, соответственно, химический потенциал. Это состояние будет стартовым для последующего акта туннелирования.

Основные энергетические и кинетические соотношения.

Установим связь между энергией электронов в кластере, которая будет фигурировать в процессах переноса, и энергией электронов в одном из электродов. В качестве начального состояния системы выберем то, при котором на кластере присутствует n избыточных электронов. Будем считать, что при туннелировании полная энергия всех трех электродов \tilde{E} не изменяется. Используя (9.53), для перехода δN электронов с эмиттера на гранулу ($\delta N = 1$) имеем

$$\delta \tilde{E} = \overrightarrow{\mathcal{E}}(-\delta N) + \mathcal{E}_p(+\delta N) + \frac{(-e)^2}{2C} [(n + \delta N)^2 - n^2] -$$

$$- e\delta N \eta^+ V = 0. \quad (9.55)$$

Это выражение записывается в результате ионизации электрона с уровня $\overrightarrow{\mathcal{E}}^e$ на эмиттере (электрическая емкость которого равна нулю) и прилипания его на уровень \mathcal{E}_p в грануле емкости C , на которой уже находятся n электронов.

Ранее при построении аналогичных теорий наличие контактной разности потенциалов не принималось во внимание (см., например [390]).

Для прямой ветки ВАХ с учетом контактной разности потенциалов (9.42), руководствуясь правилом (9.55) и выражением (9.53), имеем

$$\overrightarrow{\mathcal{E}}^e = \mathcal{E}_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n + 1/2) - e\eta^+ V. \quad (9.56)$$

Стрелкой сверху обозначаются энергии, которые находятся в результате соответствующих переходов согласно рис. 9.17.

Если же электрон переходит из гранулы в эмиттер, то в результате ионизации n -го избыточного электрона гранулы и прилипания его к эмиттеру имеем

$$\overleftarrow{\mathcal{E}}^e = \mathcal{E}_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n - 1/2) - e\eta^+ V. \quad (9.57)$$

Аналогично для переходов гранула-коллектор и коллектор-гранула имеем

$$\overrightarrow{\mathcal{E}}^c = \mathcal{E}_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n - 1/2) + e(1 - \eta^+)V, \quad (9.58)$$

$$\overleftarrow{\mathcal{E}}^c = \mathcal{E}_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n + 1/2) + e(1 - \eta^+)V, \quad (9.59)$$

соответственно.

Независимо от величины n соблюдаются соотношения

$$\overrightarrow{\mathcal{E}}^e - \overleftarrow{\mathcal{E}}^e = \tilde{E}_C = \overleftarrow{\mathcal{E}}^c - \overrightarrow{\mathcal{E}}^c,$$

которые и подтверждают наличие ионизации и прилипания, по аналогии с известным соотношением $IP - EA = \tilde{E}_C$ для кластеров (см., например [345]). Выражения (9.56)–(9.59) отражают золотое правило переходов¹⁾.

¹⁾ Проблема малых малых вероятностей переходов особо остро проявилась в области квантовых компьютеров, которые вообще могут работать только при слабой декогеренции. Как выяснилось, использование золотого правила Ферми при рассмотрении декогеренции в таких системах, может привести к совершенно неверным результатам. В работах [400, 401] подвергнуто сомнению золотое правило Ферми, определяющее вероятности оптических переходов. В [400]

Туннелирование отдельного электрона через барьер является всегда случайным событием, протекающим с определенной скоростью Γ — вероятностью в единицу времени. Туннельные скорости переходов из состояний эмиттера/коллектора в состояние на грануле определяются туннельными матричными элементами,

$$\Gamma(\mathcal{E}^{e,c}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m |T_{mp}(\mathcal{E}^{e,c})|^2,$$

которые зависят от геометрии переходов, напряжения V и его фракции η . Их вычисление в общем случае является далеко нетривиальной задачей [395]. Будем считать, что они малы [388], а температура является не слишком низкой, т. е.

$$k_B T > \hbar(\Gamma^e + \Gamma^c) \ll \min\{\Delta\mathcal{E}_p, \tilde{E}_C\}. \quad (9.60)$$

Если условия (9.60) выполняются, то динамика туннелирования описывается управляющим уравнением.

По аналогии с теорией [365] введем парциальные (с электродов) скорости туннелирования на гранулу,

$$\vec{w}_n^e = 2 \sum_p \Gamma(\vec{\mathcal{E}}^e) f(\vec{\mathcal{E}}^e + W_V^e) [1 - f(\vec{\mathcal{E}}^e - \vec{\mu}_C^e)], \quad (9.61)$$

$$\overleftarrow{w}_n^c = 2 \sum_p \Gamma(\overleftarrow{\mathcal{E}}^c) f(\overleftarrow{\mathcal{E}}^c + W_V^c) [1 - f(\overleftarrow{\mathcal{E}}^c - \overleftarrow{\mu}_C^c)], \quad (9.62)$$

и с гранулы на электроды:

$$\overleftarrow{w}_n^e = 2 \sum_p \Gamma(\overleftarrow{\mathcal{E}}^e) [1 - f(\overleftarrow{\mathcal{E}}^e + W_V^e)] f(\overleftarrow{\mathcal{E}}^e - \overleftarrow{\mu}_C^e), \quad (9.63)$$

$$\vec{w}_n^c = 2 \sum_p \Gamma(\vec{\mathcal{E}}^c) [1 - f(\vec{\mathcal{E}}^c + W_V^c)] f(\vec{\mathcal{E}}^c - \vec{\mu}_C^c), \quad (9.64)$$

где множитель 2 обусловлен спиновым вырождением уровней в электродах. С учетом приложенного напряжения (и электрической зарядки гранулы) спектры (см. (9.56)–(9.59)) автоматически сдвигаются в распределениях (9.39) и (9.41) для коллектора

утверждается, что на малых отрезках времени система сохраняет корреляцию, т. е. память, с течением времени корреляции пропадают, тогда и возникает δ -функция, описывающая необратимые переходы. Согласно результатам [401] на малых временах вклад в вероятность перехода дают не только резонансные процессы, которые учитывает δ -функция, но и нерезонансные, вклад которых с течением времени ослабляется. «Исправленное» золотое правило применено в [400, 401] к расчету процессов декогеренции зарядового кубита в фононном резервуаре.

и для гранулы; соответственно сдвигаются и химические потенциалы:

$$W_V^e \equiv W_0^e, \quad \overleftarrow{\mu}_C^e = \mu - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \mp 1/2) - e\eta^+ V, \\ \overleftarrow{\mu}_C^c = \mu - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \pm 1/2) + e(1 - \eta^+) V, \quad W_V^c = W_0^c + eV.$$

В первом приближении теории возмущения [345] (при малых V) μ будет определяться не только формальным сдвигом глубины ямы, но и в соответствии с числом электронов проводимости в данном состоянии ($N = N_0 + n_q$, в n_q входит также и Q_0). Использование химических потенциалов справедливо в квазиравновесном (метастабильном) состоянии, т. е. в промежутках между актами туннелирования, когда время релаксации гранулы много меньше этих промежутков. Предполагается также, что внешнее поле и кулоновская блокада (зарядка кластера) не снимают вырождение уровней. В этом случае, при $T = 0$ вероятности (9.61)–(9.64) будут ненулевыми для условий

$$\overrightarrow{\mu}_C^e \leq \vec{\mathcal{E}}^e \leq -W_V^e \leq \overleftarrow{\mathcal{E}}^e \leq \overleftarrow{\mu}_C^e, \quad \overleftarrow{\mu}_C^c \leq \overleftarrow{\mathcal{E}}^c \leq -W_V^c \leq \overleftarrow{\mathcal{E}}^c \leq \overrightarrow{\mu}_C^c.$$

Обозначим скорости переходов с обоих электродов, как

$$w_n^{\text{in}} = \overrightarrow{w}_n^e + \overleftarrow{w}_n^c, \quad w_n^{\text{out}} = \overleftarrow{w}_n^e + \overrightarrow{w}_n^c.$$

Введем вероятность P_n нахождения n избыточных электронов на островке. Она находится из решения уравнения Паули для матрицы плотности [402] или управляющего уравнения (master equation) [362, 403]:

$$\frac{\partial P_n}{\partial t} = w_{n+1}^{\text{out}} P_{n+1} + w_{n-1}^{\text{in}} P_{n-1} - (w_n^{\text{in}} + w_n^{\text{out}}) P_n \equiv \\ \equiv \frac{1}{-e} (\overrightarrow{I}_{n+1}^e + \overleftarrow{I}_{n+1}^c) P_{n+1} + \frac{1}{-e} (\overleftarrow{I}_{n-1}^e + \overrightarrow{I}_{n-1}^c) P_{n-1} - \\ - \frac{1}{-e} (\overrightarrow{I}_n^e + \overleftarrow{I}_n^e - \overrightarrow{I}_n^c - \overleftarrow{I}_n^c) P_n, \quad (9.65)$$

где \overrightarrow{I}^e и \overleftarrow{I}^c — электрические токи через оба туннельных перехода на гранулу и \overleftarrow{I}^e , \overrightarrow{I}^c — в обратных направлениях.

Изменение P_n определяется приростом и убылью плотности вероятности. Слагаемые со знаком плюс отвечают за рост вероятности обнаружить на островке n электронов. Знак минус указывает, что помеченные переходы уменьшают вероятность найти n (так как они это n либо увеличивают либо уменьшают).

Условие стационарности $\partial P_n / \partial t = 0$ приводит к рекуррентному соотношению

$$P_{n+1} = P_n \frac{w_n^{\text{in}}}{w_{n+1}^{\text{out}}}. \quad (9.66)$$

Постоянный ток, текущий через квантовую гранулу (с ограничением на ее неустойчивость (9.54)), определяется как

$$I = -e \sum_{n_{\min} < 0}^{n_{\max} > 0} P_n (\overrightarrow{w}_n^e - \overleftarrow{w}_n^e) = -e \sum_{n_{\min} < 0}^{n_{\max} > 0} P_n (\overrightarrow{w}_n^c - \overleftarrow{w}_n^c). \quad (9.67)$$

Рассмотрим экзотический случай «сильного квантования» электронного спектра в грануле [365]: $\Delta \mathcal{E}_p \gg \tilde{E}_C$. Такой режим гипотетически достигается сильным увеличением емкости кластера (форму кластера необходимо изменить на игло- или дискообразную) при условии сохранения его объема (см., например, [345] и эксперименты с плоскими кластерами Au [378] и нанопроволоками CdSe конечной длины [404]). При этом остаточный заряд Q_0 в (9.43), обеспечивающий контактную разность потенциалов, пропорционален емкости и может быть очень большим. При приложении напряжения на фоне Q_0 поступающие дополнительно электроны не влияют на энергетику кластера.

Тогда в выражениях (9.56)–(9.59) членами $\sim \tilde{E}_C$ можно пренебречь и стрелки для одночастичных энергий ставить нет необходимости:

$$\mathcal{E}^e = \mathcal{E}_p - e\delta\phi - e\eta^+V, \quad \mathcal{E}^c = \mathcal{E}_p - e\delta\phi + e(1 - \eta^+)V.$$

В этом случае при низких температурах $k_B T \ll \{\Delta \mathcal{E}_p, \tilde{E}_C\}$ теоретическая вольт-амперная характеристика представляет собой квантовую лестницу и является ступенчатой. На самом же деле такой режим не удастся достигнуть даже на цепочке атомов [345]. Тем не менее он полезен с методической точки зрения для анализа щели тока на ВАХ.

В качестве допущения будем полагать туннельные скорости фиксированными при энергии Ферми электронов в эмиттере. Это справедливо для малых напряжений в структуре. Используя выражения (9.56)–(9.59) и (9.41), найдем разности

$$\overrightarrow{w}_n^e - \overleftarrow{w}_n^e = \Gamma^e \left[2 \sum_p f(\mathcal{E}^e + W_0^e) - N \right], \quad (9.68)$$

$$\overrightarrow{w}_n^c - \overleftarrow{w}_n^c = \Gamma^c \left[N - 2 \sum_p f(\mathcal{E}^c + W_V^c) \right], \quad (9.69)$$

где $N = N_0 + n_q$. Подставим эти выражения в (9.67), используя нормировку

$$\sum_n P_n = 1, \quad (9.70)$$

имеем

$$\begin{aligned} \frac{2}{\Gamma^e + \Gamma^c} \sum_n P_n \sum_p \left[\Gamma^e f(\mathcal{E}^e + W_0^e) + \Gamma^c f(\mathcal{E}^c + W_V^c) \right] = \\ = \sum_n P_n N = N_0 + \langle n_q \rangle. \end{aligned} \quad (9.71)$$

Заменяя N в (9.68) на $N_0 + \langle n_q \rangle$, а затем возвращаясь к (9.67), получим

$$I = I_0 \sum_p \left[f(\mathcal{E}^e + W_0^e) - f(\mathcal{E}^c + W_V^c) \right], \quad (9.72)$$

где $I_0 = \frac{2e\Gamma^e\Gamma^c}{\Gamma^e + \Gamma^c}$. При $T \rightarrow 0$ выражение (9.72) удобно представить в виде «комбинации» ступенчатых функций:

$$I/I_0 \rightarrow \sum_p [\theta(\xi_p + W_0) - \theta(\zeta_p + W_V^c)], \quad (9.73)$$

где $\theta(x) = \{1, x < 0; 0, x > 0\}$ и введены новые обозначения $\xi_p \equiv \mathcal{E}_p - e\delta\phi - e\eta^+V$ и $\zeta_p \equiv \mathcal{E}_p - e\delta\phi + e(1 - \eta^+)V$ для перенормированных спектров в эмиттере и коллекторе.

Напомним, что выражения в данном разделе записаны для прямой ветки напряжения на ВАХ. Обратную ветку можно получить, сделав формальные замены при неизменном $V > 0$. Соответствующие выражения в том же порядке что и (9.56)–(9.59) теперь выглядят следующим образом:

$$\overleftarrow{\mathcal{E}}^c = \mathcal{E}_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n + 1/2) - e(1 - \eta^-)V,$$

$$\overrightarrow{\mathcal{E}}^c = \mathcal{E}_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n - 1/2) - e(1 - \eta^-)V.$$

$$\overleftarrow{\mathcal{E}}^e = \mathcal{E}_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n - 1/2) + e\eta^-V,$$

$$\overrightarrow{\mathcal{E}}^e = \mathcal{E}_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n + 1/2) + e\eta^-V.$$

Используя также выражения

$$W_V^c \equiv W_0^c, \quad \overleftarrow{\mu}_C^c = \mu - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \pm 1/2) - e(1 - \eta^-)V,$$

$$\overleftarrow{\mu}_C^e = \mu - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \mp 1/2) + e\eta^- V, \quad W_V^e = W_0^e + eV$$

и $I \rightarrow -I$, полученную зависимость $I(V)$ при $V > 0$ необходимо зеркально отразить относительно $V = 0$ на область $V < 0$. При таком построении, например, величина I_0 в (9.73) будет различной на прямой и обратной ветвях, так как отношение туннельных скоростей будет другим. Изменится и выражение (9.52), так как эмиттер и коллектор поменялись местами:

$$\eta^- = \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 (\varepsilon_1 d_c / \varepsilon_3 + \varepsilon_1 L / 2 \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 d_c + \varepsilon_1 \varepsilon_3 L + \varepsilon_2 \varepsilon_3 d_e}.$$

Рассматриваемый нами случай: $\eta^- = 1 - \eta^+$.

Для вычисления ВАХ (9.67) необходимо знать вероятности P_n . Их статистическое определение является сложной задачей. В работе [405] для сферических кластеров величины P_0 и $P_{1\mp}$ рассчитаны в предположении большого канонического и канонического ансамблей. При низких температурах оба подхода давали близкие результаты. В экспериментальных ситуациях форма, размер кластеров и их местоположение известно лишь приблизительно поэтому выполнение трудоемких расчетов в этих случаях нецелесообразно. Для нахождения P_n можно использовать аналитическую процедуру и рекуррентные соотношения.

Расчет ВАХ [399, 406]. До приложения поля кластер заряжен положительно. На рис. 9.19 приведена размерная зависимость заряда $Q_0(N_0)$ (9.43) для исследуемых кластеров золота. Для сферических кластеров на всем интервале размеров $Q_0 < e$. Для дискообразных кластеров, вследствие их постоянной (одноатомной) толщины и переменного радиуса, Q_0 может принимать значения большие e . Середины скачков зависимостей $Q_0(N_0)$ соответствуют магическим кластерам. Величина Q_0 фактически близка к критическому заряду [345], поэтому дополнительное зарядение кластера по сравнению с Q_0 может привести к кулоновской блокаде или «взрыву» кластера.

Из предыдущего анализа нетрудно сделать вывод, что при увеличении разности потенциалов на прямой ветке токовой щели ВАХ происходит:

1) возвращение электронного заряда на кластер, так что он «в среднем» является нейтральным, если находится вблизи эмиттера, т. е. $\eta \ll 1$ или $G_1 \gg G_2$;

2) дальнейшее истечение электронного заряда с кластера, если он находится вблизи коллектора, т. е. когда реализуется режим $\eta \leq 1$ и $G_1 \ll G_2$.

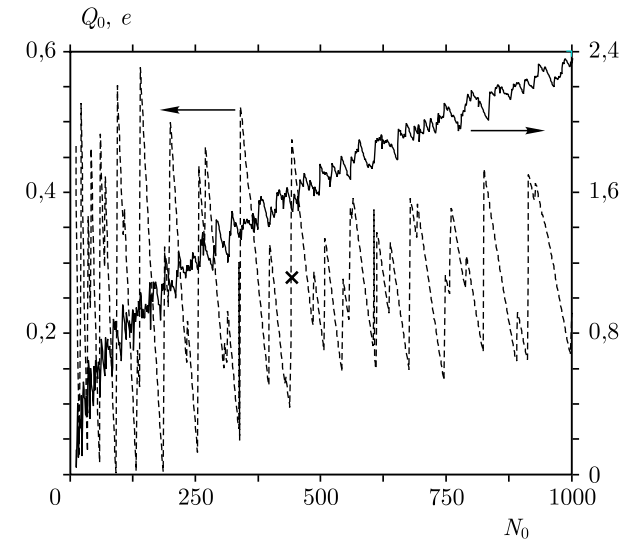


Рис. 9.19. Размерная зависимость «остаточного» заряда Q_0 (9.43) для кластеров различной формы: сферы (пунктирная линия); диски (сплошная линия) [399, 406]. В качестве примера помечен (x) Q_0 структуры на сферической магической грануле Au₄₃₉

Дальше вступает в действие первое из неравенств в (9.38). Если $\tilde{E}_C < \Delta \mathcal{E}_p$, то размер щели от кулоновской блокады должен слабо зависеть и определяться только решением (9.73). Оба слагаемых в (9.73) являются конкурирующими. Особенно эта конкуренция заметна для магических кластеров, из-за положения химического потенциала электронов гранулы.

Задавая η , $\beta = \Gamma^e / \Gamma^c$ и используя рекуррентные соотношения (9.66), можно вычислить приведенный ток $\tilde{I} \equiv I / (e P_0 \Gamma^e)$ для любой кластерной структуры по общей формуле (9.67). Мы не используем отдельно вычисления пороговых напряжений, в наших расчетах они находятся автоматически.

На рис. 9.20 представлена рассчитанная ВАХ структуры на сферическом кластере: Au/Au_{N=40}/Au. Для удобства анализа приведены также зависимости вероятностей $\tilde{P}_n(V) \equiv P_n / P_0$ и $\Delta \omega_n = \overleftarrow{w}_n^e - \overrightarrow{w}_n^e$ от напряжения. Химпотенциал электронов магического кластера Au₄₀ не совпадает с реальным уровнем. Таким образом при нулевом напряжении, после выравнивания химических потенциалов кластера и электродов верхний занятый уровень \mathcal{E}^{HO} при $T = 0$ лежит ниже химпотенциала электродов.

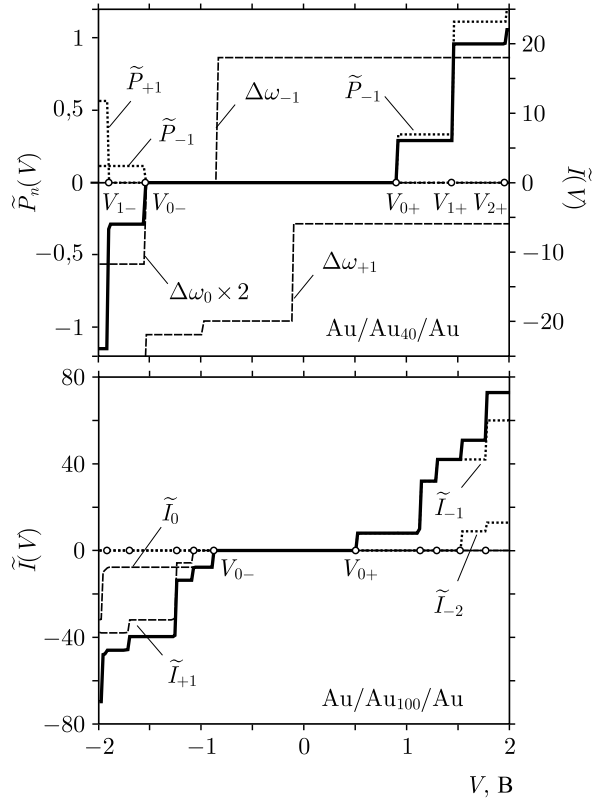


Рис. 9.20. Расчетные зависимости тока $\tilde{I}(V)$ (сплошные линии) и его различных компонент в (9.67) для структур на сферических кластерах; $\beta = 1$, $\eta^+ = 0,1$; $T = 30$ K [399, 406]. $\Delta\omega_n(V)$ приведена в единицах Γ^e

На данном интервале напряжений ненулевыми оказываются только вероятности \tilde{P}_0 , \tilde{P}_{-1} , \tilde{P}_{+1} .

Рассмотрим скачок тока на обратной ветке ВАХ, возникающий при пороговом напряжении $V = V_{0-}$. Скачок тока полностью определяется скачком потока $\Delta\omega_0$. Он, в свою очередь, связан со сдвигом спектра на величину $E_C/2$ и разностью между химпотенциалом и верхним незанятым уровнем. Следующий скачок тока на обратной ветке, возникающий при напряжении V_{1-} обусловлен уже изменением вероятности P_{+1} . На прямой ветке ВАХ первый скачок возникает при пороговом напряжении V_{0+} . Он определяется только $\tilde{P}_{-1}(V)$. В зависимости от n заряде приводит к сдвигу спектра либо вверх, либо вниз по шкале энергий в соответствии с выражениями (9.56)–(9.58). При

этом в процессе переноса задействуются разные части спектра, либо ниже-, либо вышележащие с различной дистанцией между уровнями (наиболее это заметно для больших кластеров).

На рис. 9.20 представлен также аналогичный расчет для структуры на сферическом кластере Au_{100} . При увеличении размеров кластера заметным становится влияние вероятностей P_n со значениями $|n| > 1$. Для выяснения причин возникновения скачков ток $\tilde{I}(V)$ удобно представить как $\sum_n \tilde{I}_n(V)$ в соответствии с (9.67).

Щель тока $\Delta V_g = V_{0+} + |V_{0-}|$ во всех случаях определяется значениями $n = 0$ и -1 , а ее границы можно определить как

$$|V_{0\pm}| = \frac{\tilde{E}_C/2 + \Delta\mathcal{E}}{(2 - \eta^\pm)},$$

где $\Delta\mathcal{E} = \{\mu_p - \mathcal{E}^{\text{LU}} \text{ и } 0\}$ для магических и немагических кластеров, соответственно.

Принято считать, что на положительной ветви, в области щели тока всегда доминирует вероятность P_{+1} . Однако поток электронов с гранулы на коллектор может происходить с уровней, лежащих ниже химического потенциала электронов, поэтому поток электронов «гранула–коллектор» больше чем поток «эмиттер–гранула» и гранула заряжена положительно (т. е. $n = -1$).

На рис. 9.21 изображена ВАХ структуры $\text{Au}/\text{Au}_{100}/\text{Au}$ при различных значениях параметра η^+ и постоянном $\beta \equiv \Gamma^e/\Gamma^c$ и — структуры $\text{Au}/\text{Au}_{600}/\text{Au}$ при различных значениях параметра β и постоянном η^+ . Из рисунков следует, что с ростом η^+ зависимость $I(V)$ сдвигается вправо. При этом ширина щели немного уменьшается. В данной модели амплитуды скачков тока от η^+ практически не зависят, но сильно зависят от параметра β , который в свою очередь не влияет на пороговые напряжения, при которых наблюдаются скачки тока. При $\eta^+ = 0,5$ для всех кластеров щели тока симметричны относительно $V = 0$.

На рис. 9.22 представлены, рассчитанные по (9.67), зависимости $\Delta V_g(N, V)$ для сферических и дискообразных кластеров при постоянных η и β . Наибольшие значения ΔV_g соответствуют магическим числам, для которых $\Delta\mathcal{E} \neq 0$. Сплошными линиями обозначены щели, рассчитанные по (9.72) в режиме «сильного квантования» электронного спектра гранулы. Для этого случая размер токовой щели немагических кластеров равен нулю. Это обусловлено несовпадением фермиевского и реального уровней. Для магических кластеров щель определяется разностью между

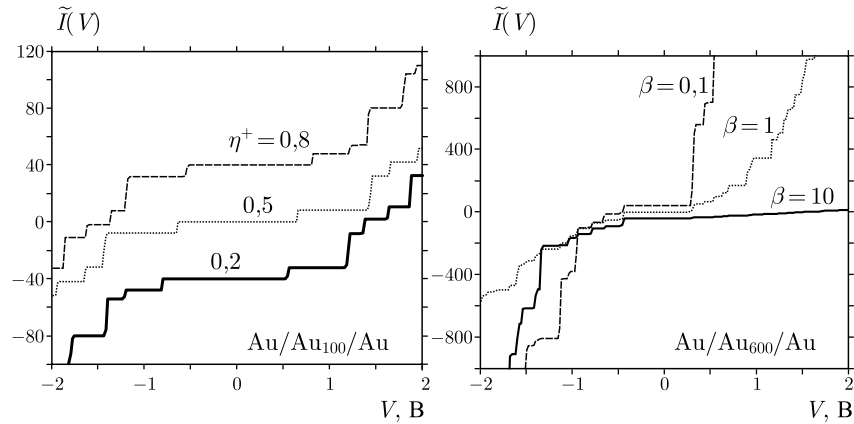


Рис. 9.21. Расчетная зависимость $\tilde{I}(V)$ при $T = 30$ К для структур на сферических кластерах: Au/Au₁₀₀/Au при $\beta = 1$ и $\eta^+ = 0,2, 0,5, 0,8$; Au/Au₆₀₀/Au при $\eta^+ = 0,2$ и $\beta = 0,1, 1, 10$ [399, 406]. Для наглядности кривые слегка сдвинуты по вертикали

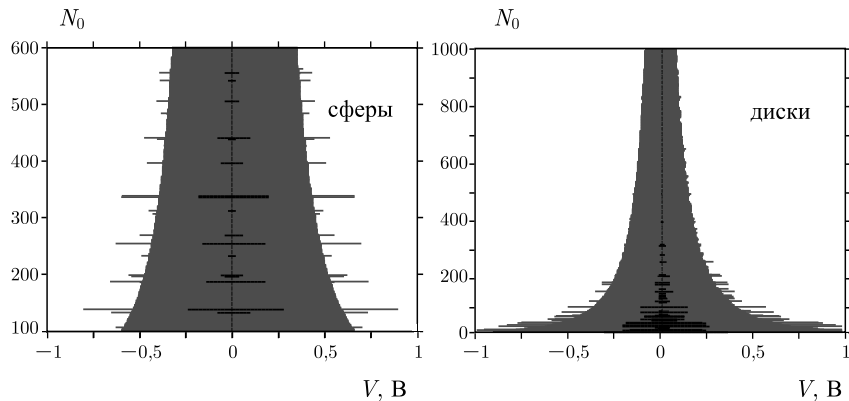


Рис. 9.22. Рассчитанная по (9.67) щель тока при $\beta = 10$ и $\eta^+ = 0,6$ для транзисторов на сферах и дисках. В центре сплошными линиями выделен расчет по (9.72) для случая «сильного квантования» [399, 406]

верхним незанятым уровнем $-\mathcal{E}^{LU}$ и химическим потенциалом. Как показывает сравнение этих результатов, зарядка приводит к росту щели. Отметим также, что с увеличением размера кластера токовая щель может меняться немонотонно.

На рис. 9.23 изображена зависимость щели тока от η структуры на магическом дискообразном кластере, рассчитанная по (9.67) и (9.72). Вычисления демонстрируют *слегка* (пример-

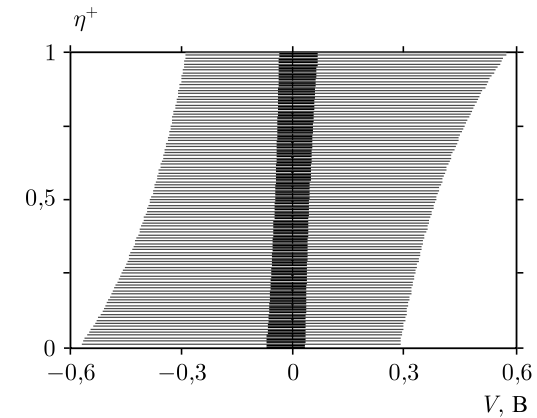


Рис. 9.23. Рассчитанная по (9.67) и (9.72) зависимость щели тока от η^+ при $\beta = 10$ для транзисторов на дисках [399, 406]

но в 15%) немонотонную зависимость $\Delta V_g(\eta^+)$. В экспериментах [378, 393] ширина щели меняется как $0,8 \rightarrow 0,4 \rightarrow 0,7$ В при циклическом изменении расстояния коллектор-кластер $d_c \approx 2,5 \rightarrow 1 \rightarrow 2,5$ Å. Причины такого значительного отличия, по-видимому заключаются в проявлении следующих эффектов: уширения уровней, усиления нелинейностей в сильном электрическом поле, в зависимости туннельных скоростей от энергии. При высоких скоростях туннелирования емкость перестает быть классической и может сильно возрастать (при этом уменьшается \tilde{E}_C) [379, 394], проявляя немонотонную зависимость от Γ^c . Это означает, что в реальности мы имеем дело с промежуточными случаем, т.е. между «предельными» вычислениями по (9.67) и (9.72) на рис. 9.23. Сильную температурную зависимость токовой щели в рамках данной модели объяснить не удастся.

Обсудим другие особенности туннельной конструкции, которые делают неоднозначными данное рассмотрение. Несмотря на то, что эмиттер и коллектор сделаны из одного материала, химические потенциалы электронов в этих электродах не равны друг другу: эмиттер представляет собой толстую пленку Au (111), а коллектор — поликристалл Au, работы выхода которых различны [60]. Работа же выхода низкоразмерных структур (и кластеров в том числе) по-видимому подчиняется неравенству, $W < W_0$. Кроме этого эмиттер покрыт слоем диэлектрика, что также влияет на работу выхода электронов из эмиттера. Оценим этот вклад.

Исходя из косвенных экспериментальных измерений [221], работа выхода уменьшается с ростом ϵ . Вычисления [350] также указывают на уменьшение работы выхода W_d электронов нанопроволочек щелочных металлов, погруженных в диэлектрик примерно на 20% при увеличении ϵ от 1 до 4. Основной вклад можно отнести к изменению электростатического дипольного барьера, вклад которого в работу выхода системы золото–вакуум составляет до 30% [60]. Если $W_d < W_0$, то возможно достижение обратного неравенства $W_d < W$, что приведет к зарядке кластера отрицательным зарядом еще до приложения внешнего поля. Контакт кластера с диэлектрической пленкой также изменит положения дна потенциальной ямы. На энергетическую диаграмму структуры может повлиять и переход металл–диэлектрик кластеров золота [407].

Итак, следуя работам [399, 406], происхождение, размер щели и ее асимметрия по напряжению обусловлены иерархией дискретных уровней в кластере-молекуле, а экспериментально наблюдаемые особенности поведения щели в режиме сильного туннелирования объясняются нелинейностями в электрической емкости соединений.

Глава 10

ВАКАНСИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЗИТРОНА И ПОЗИТРОНИЯ

В данном разделе теоретически исследовано состояние позитрона и атома позитрония в вакансии металлов. В модели стабильного желе вычислены энергии связи позитрона в вакансии, а также работы выхода позитрона и позитрония. Расчеты показывают, что для металлов, обладающих отрицательными работами выхода квазисвободного позитрона, наличие вакансий в приповерхностной области приводит к изменению знака работ выхода.

§ 1. Введение

Одним из весьма чувствительных методов диагностики объемных дефектов и состояния поверхности в ультрадисперсных средах является метод аннигиляции позитронов [408]. Основной характеристикой позитрона является энергия связи и время жизни в среде.

Обычно позитроны эммитируются в металл каким-либо радиоактивным изотопом, который испускает позитроны очень высоких энергий порядка 1 МэВ. На его пути устанавливают аттенюатор — образец, в котором позитрон значительную часть энергии теряет в неупругих соударениях с атомами, а затем, с энергией порядка 10^3 эВ, поступает уже в исследуемый металл. Далее, всего за несколько пикосекунд позитрон термализуется, рассеиваясь на фононах. Электрон металла и позитрон могут попарно аннигилировать с испусканием γ -квантов. Скорость аннигиляции позитрона в среде зависит от концентрации электронов окружения. Анализ аннигиляционных спектров показывает, что даже при $T = 10$ К позитроны в металлах термализованы. Взаимодействие электрона и позитрона может приводить также к образованию связанных состояний — атомов позитрония (Ps) по аналогии с экситоном, образованным электроном и дыркой. Структура таких образований аналогична атомам водорода. Однако приведенная масса атома Ps равна

примерно половине электронной массы, поэтому энергия связи атома позитрония равна $Ry/2$, $Ry = 13,6$ эВ. Позитрону, встретившемуся с вакансией, может быть энергетически выгодным локализоваться в ней [408–412]. Механизм резонансного рассеяния на моновакансиях обеспечивает очень высокие скорости захвата [408, 412–414], что приводит, естественно, к увеличению времени его жизни в образце, которое наблюдается на опыте [415]. Времена жизни в этих случаях соотносятся примерно как 2:3.

Важной характеристикой состояния позитронов в металле является его работа выхода. Для ряда металлов работа выхода свободных позитронов W_p отрицательна (см., например, работу [416] об аннигиляции позитронов в тонких металлических пленках). Этому соответствует наблюдаемая на опыте интенсивная обратная эмиссия инжектированных позитронов. За поверхностью взаимодействие позитрона и металла определяется силами изображения. Вдали за поверхностью одночастичный потенциал имеет асимптотику $(-e^2/4x)$, а вблизи от поверхности реализует потенциальную яму и, соответственно, поверхностные состояния для позитрона (см. рис. 10.1), на которых он может быть также локализован и в дальнейшем аннигилировать. Из-

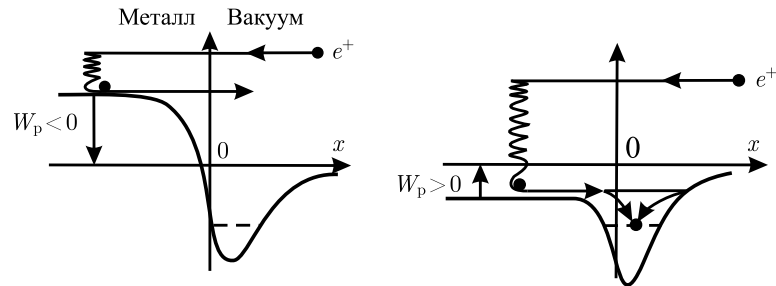


Рис. 10.1. Энергетические схемы потенциалов взаимодействия позитрона с металлами, для которых $W_p < 0$ или $W_p > 0$ [417]

мерение времени жизни позитронов, потока вторичной эмиссии, работы выхода позволяют судить о дефектном состоянии вещества [411]. В работе [418] наблюдалось ослабление интенсивности позитронов, эмиттируемых в результате диффузии из алюминиевого образца, содержащего дефекты. Объяснением этого эффекта может быть изменение знака работы выхода позитрона вследствие его локализации в приповерхностной вакансии, откуда он туннельным переходом может оказаться уже в поверхностном состоянии и там аннигилировать.

Работа выхода локализованного в вакансии позитрона W_p^{vac} отличается от W_p на величину энергии связи позитрона в вакансии E_b :

$$W_p^{\text{vac}} = W_p + E_b. \quad (10.1)$$

Если $W_p < 0$, то возможно изменение знака работы выхода, $W_p^{\text{vac}} > 0$ (рис. 10.1). К числу металлов с отрицательными значениями W_p относятся, например, медь, алюминий, железо, молибден, никель, хром, титан. Для них в работах [419–423] из анализа энергетического спектра обратной эмиссии были получены значения $W_p < 0$.

Одним из каналов фиксации обратной эмиссии позитронов служит регистрация «эмиссии» атомов позитрония. В работе [424] была доказана невозможность образования Ps в объеме металла. Атомы Ps образуются на хвосте электронного распределения за поверхностью [419–423]. Работа выхода атома Ps зависит от того, свободен позитрон в металле (W_{Ps}) или он локализован (W_{Ps}^{vac}). По циклу Борна для того чтобы «извлечь» из металла атом позитрония нужно извлечь электрон и позитрон по-отдельности, а затем объединить их в атом:

$$W_{Ps} = W_e + W_p - \frac{Ry}{2}, \quad W_{Ps}^{\text{vac}} = W_{Ps} + E_b, \quad (10.2)$$

где W_e — работа выхода электрона. В экспериментах с ростом температуры наблюдается уменьшение W_{Ps} по абсолютной величине [425, 426]. Работа выхода позитрона может быть вычислена, если использовать метод функционала плотности. Его реализация в модели СЖ дала хорошие результаты при расчете работы выхода электронов, позитронов [427–431] и позитрония, определенных как (10.1) и (10.2). Вначале вычислим энергию образования моновакансии.

§ 2. Энергия образования пустой вакансии

Из соображения математического удобства предположим, что металлический образец имеет форму сферы радиусом R , в центре которой находится вакансия радиусом r_0 , который определим как радиус ячейки Вигнера–Зейтца. Электронная жидкость находится в поле ионов, распределения которых жестко задано в виде ступенек:

$$n_i(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0, \\ \bar{n}, & r_0 < r < R, \\ 0, & r > R. \end{cases} \quad (10.3)$$

В градиентной версии модели СЖ функционал кинетической энергии представлен с учетом членов (2.15) и (2.16). Для учета электронных корреляций использовалась аппроксимация Пайнса–Нозьера (5.3). Определим энергию, требуемую на образование вакансии, как разность энергий неоднородного и однородного металла

$$\mathcal{E}_{\text{vac}} = E[n(r)] - E[\bar{n}\theta(r - r_0)]. \quad (10.4)$$

Вид $n(r)$ и величина \mathcal{E}_{vac} зависят от того, является ли вакансия «пустой» или «возмущенной» локализованным в ней позитроном.

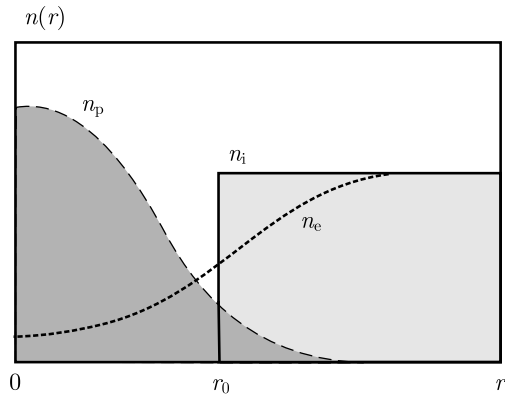


Рис. 10.2. Пространственные профили электронов, ионов и позитрона в вакансии

Не решая соответствующего уравнения Эйлера для электронного распределения $n(r)$, зададим его в следующем виде (см. рис. 10.2):

$$n(r) = \bar{n} \begin{cases} B_1 \exp[b(r - r_0)], & r < r_0, \\ 1 - B_2 \exp[b(r_0 - r)], & r > r_0, \end{cases} \quad (10.5)$$

где b — вариационный параметр, величина которого будет найдена в результате минимизации (10.4). Из условия сохранения полного числа электронов и условия сшивки в $r = r_0$ следует соотношение между B_1 и B_2 . В пределе $r_0 \rightarrow \infty$, сферическая поверхность переходит в плоскую и тогда $B_1 = B_2 = 1/2$. Аналогично описывается и «внешняя» поверхность металлического образца радиусом $R \rightarrow \infty$. Определив, что $\mathcal{E}_{\text{vac}} = 4\pi r_0^2 \sigma$, условие минимума энергии можно записать в виде

$$\frac{d\sigma[\bar{n}, b, r_0]}{db} \Big|_{\bar{n}, r_0} = 0, \quad (10.6)$$

где σ — удельная поверхностная энергия поверхности отрицательной кривизны. Значение параметра $b(r_0)$ для вакансии меньше, чем в плоском случае. Противоположная зависимость $b(R)$ имеет место для поверхности положительной кривизны — сферического кластера (см. гл. 5). В целом для простых металлов \mathcal{E}_{vac} является монотонной функцией r_s , и для щелочных металлов наблюдается неплохое согласие с экспериментальными данными из [434]. Причина остальных различий заключается в экспоненциальном (слишком резком) характере спада электронного профиля (10.5) вглубь вакансии. Это подтверждает сравнение значений электронной плотности (10.5) и кон-шевмовского профиля в модели НСЖ [435] в центре вакансии алюминия: $n(0)/n^{\text{KS}}(0) \approx 1/6$. Кон-шевмовские вычисления в модели СЖ [70] дают $\mathcal{E}_{\text{vac}} = 0,34, 1,02$ эВ для Na, Al, соответственно.

§ 3. Энергия связи позитрона и позитрония

Для вычисления работ выхода позитрона надо вычислить: энергию металла с позитроном в вакансии $E_{\text{tot}}^{(1)}$, энергию металла с «пустой» вакансией и «свободным» позитроном $E_{\text{tot}}^{(2)}$, энергию металлического образца и позитрона, находящегося вдали от него $E_{\text{tot}}^{(3)}$. Тогда:

$$W_p = E_{\text{tot}}^{(3)} - E_{\text{tot}}^{(2)}, \quad W_p^{\text{vac}} = E_{\text{tot}}^{(3)} - E_{\text{tot}}^{(1)}, \quad E_b = E_{\text{tot}}^{(2)} - E_{\text{tot}}^{(1)}. \quad (10.7)$$

Величину E_{tot} мы определяем, как

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{SJ}} + E_p, \quad (10.8)$$

где E_{SJ} — энергия металла в модели стабильного желе, E_p — энергия позитрона. За начало отсчета удобно принять $E_p^{(3)} = 0$.

Величину E_{SJ} представим как

$$E_{\text{SJ}} = E^{\text{bulk}} + \mathcal{E}_{\text{vac}}, \quad (10.9)$$

где E^{bulk} — соответствует энергии «невозмущенного» однородного металла. Тогда E^{bulk} будет сокращаться во всех определениях (10.7).

Основному состоянию позитрона соответствует волновая функция $\psi(r)$. Обозначая распределение вероятности позитрона, как

$$n_p(r) = |\psi(r)|^2, \quad \int d\mathbf{r} n_p(r) = 1,$$

величину E_p запишем следующим образом:

$$E_p = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\hbar^2}{2m_p} |\nabla\psi(r)|^2 - e\phi(r)n_p(r) + n_p(r)\mathcal{E}_{\text{cor}}^{\text{p-e}}[n_e(r), n_p(r)] + E_0\theta(r-r_0)\theta(R-r)n_p(r) \right], \quad (10.10)$$

где первое слагаемое соответствует кинетической энергии позитрона, второе — электростатическому взаимодействию позитрона с металлом, третье — вклад позитрон-электронных корреляций, четвертый член описывает некулоновское позитронное взаимодействие в каждой из ячеек Вигнера-Зейтца (эта величина рассчитана в [428, 429] в псевдопотенциальном приближении), $\theta(-x)$ — ступенчатая функция Хевисайда.

Когда позитрон свободен в границах всего образца и находится вдали от вакансии, его волновая функция (в пределе $R \rightarrow \infty$) представляет собой плоскую волну. Так как объем вакансии несущественен по сравнению с объемом образца, то второй интеграл в (10.10) соответствует электрическому барьеру (с противоположным знаком) на границе макроскопического образца $-e\bar{\phi}_0$, значение которого фактически вычислено для электрона в предыдущих главах. В этом случае

$$E_p^{(2)} = -e\bar{\phi}_0 + \mathcal{E}_{\text{cor}}^{\text{p-e}}[\bar{n}_e, \bar{n}_p] + E_0, \quad (10.11)$$

где \bar{n}_e — концентрация однородной электронной жидкости $\bar{n}_e = 3/(4\pi r_s^3) = k_F^3/3\pi^2$, \bar{n}_p — «концентрация» позитрона в однородной электронной жидкости, $\bar{n}_p = 3/(4\pi R^3)$.

С учетом соотношения (10.11), определение работы выхода W_p упрощается:

$$W_p = \mathcal{E}_{\text{vac}}^{(3)} - [\mathcal{E}_{\text{vac}}^{(2)} + E_p^{(2)}], \quad (10.12)$$

где энергия $\mathcal{E}_{\text{vac}}^{(3)} = \mathcal{E}_{\text{vac}}^{(2)} \equiv \mathcal{E}_{\text{vac}}$ соответствует «пустой» вакансии. Корреляционный вклад $\mathcal{E}_{\text{cor}}^{\text{p-e}}[n_e(r), n_p(r)]$ в энергию $E_p^{(1)}$ должен учитывать пространственное распределение позитрона и электронов в вакансии. В этом случае весьма удобной для практических целей является интерполяционная формула Ниёминена и Боронски [435] для корреляционного функционала в приближении локальной плотности, которое (несколько упрощенное) было использовано в [432, 433]:

$$\mathcal{E}_{\text{cor}}^{\text{p-e}} = n_{<}[a(n_{>}) + b(n_{>})n_{<} + c(n_{>})n_{<}^2], \quad a(n) \equiv \mathcal{E}_1(n),$$

$$b(n) = \frac{1}{n} [3\mathcal{E}_2(n) - 2\mathcal{E}_1(n) - \mathcal{E}_3(n)],$$

$$c(n) = \frac{1}{n^2} [\mathcal{E}_3(n) + \mathcal{E}_1(n) - 2\mathcal{E}_2(n)],$$

$$\mathcal{E}_1(0,56 < r_s < 8,0) = -\frac{13,15111}{(r_s + 2,5)^2} + \frac{2,8655}{r_s + 2,5} - 0,6298,$$

$$\mathcal{E}_2 = \begin{cases} -\frac{28,3225}{(r_s + 5)^2} + \frac{6,4466}{r_s + 5} - 0,52548, & 0,8 < r_s < 6, \\ -0,17378 - 0,033874(r_s - 6), & 6 < r_s < 14, \end{cases}$$

$$\mathcal{E}_3 = -0,10248 + 0,0066125(r_s - 2)$$

(энергия записана в ридбергах, а длина — в боровских радиусах). Для удобства записи в этом выражении подразумевается, что $n \equiv n_p(r)$, $r_s \equiv r_{sp}(r)$ и, например, $n_{<}$ означает, что в данной точке пространства концентрация позитронов меньше чем электронов. Таким образом использование этих выражений зависит от того, какая из концентраций $n_e(r) = 3/(4\pi r_{se}^3(r))$ и $n_p(r) = 3/(4\pi r_{sp}^3(r))$ больше или меньше одна другой. Например, в центре вакансии $n_p > n_e$, а вдали от нее $n_p < n_e$ (см. рис. 10.2).

Допустим, что основное состояние локализованного в вакансии позитрона описывается параметризованной волновой функцией:

$$\psi(r) = \sqrt{\frac{a^3}{8\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}ar\right). \quad (10.13)$$

Тогда энергия нулевых колебаний позитрона равна $\hbar^2 a^2/8m_p$ (далее будем считать, что $m_p = m_e$). Распределение электронов внутри и в окрестности вакансии задается, как и ранее, в виде (10.5). В присутствии позитрона в вакансии оптимальные профили $n_e(r)$ и $n_p(r)$ определяются совместно из условия $E_{\text{tot}}^{(1)}(\bar{n}_e, a, b) \rightarrow \min$, причем «новые» значения параметра b будут отличаться от тех, которые найдены для пустой вакансии, когда позитрон делокализован (т. е. находится вдали от ямы). В выражении для полной энергии от параметров a и b зависит только та ее часть, которая соответствует области неоднородности металла (вакансии) и энергии позитрона. Эта же часть будет присутствовать при нахождении энергии связи позитрона в вакансии по определению (10.4):

$$E_b = (\mathcal{E}_{\text{vac}}^{(2)} + E_p^{(2)}) - (\mathcal{E}_{\text{vac}}^{(1)} + E_p^{(1)}). \quad (10.14)$$

В табл. 10.1 приведены результаты вычислений работ выхода свободного позитрона W_p и W_{Ps} для семи металлов. Работа выхода W_p складывается из нескольких членов разных по знаку и, для некоторых металлов, близких по значению, и поэтому

Таблица 10.1. Расчетные/экспериментальные значения (в эВ) энергии образования вакансий, работ выхода позитронов и атомов позитрония работы [432, 433]. Экспериментальные значения для \mathcal{E}_{vac} взяты из работ [434]; для W_p и W_{Ps} — из [419, 420, 422, 423, 428, 436]

	\mathcal{E}_{vac}	W_{e0}	$\mathcal{E}_{vac}^{(2)}$	W_p	W_p^{vac}	W_{Ps}	W_{Ps}^{vac}
Na	0,44/0,42	2,96/2,35	0,59	3,66/?	4,77	-0,18/?	0,93
Au	0,53/0,89	3,40/4,30	0,67	0,50/>0	4,28	-2,89/-2,24	0,88
Mg	0,94/0,90	3,57/3,64	1,04	1,76/?	4,26	-1,46/?	1,04
Al	1,31/0,66	3,75/4,25	1,44	-0,60/-0,19	3,55	-3,65/-2,78	0,50
Mo	0,51/?	3,60/4,30	1,02	-0,78/-2,4	4,34	-4,28/?	0,84
Fe	1,01/1,60	3,74/4,31	1,07	-1,44/-1,3	3,47	-4,49/?	0,41
Ni	0,93/?	3,84/4,50	1,02	-0,36/-0,9	4,32	-3,61/-2,63	1,07

весьма чувствительна к значению каждой из них. Упрощенное описание электронного профиля вблизи границ металла также приводит к погрешностям в вычислении ϕ . В целом достигается согласие по знаку теоретических значений W_p с имеющимися для некоторых металлов экспериментальными данными.

Работа выхода позитрония W_{Ps} не зависит от величины поверхностного барьера и целиком определяется объемными свойствами металла. Поэтому наблюдается согласие с опытными данными не только по знаку, но и по значению.

В табл. 10.1 также представлены результаты расчетов энергии возмущенной позитроном вакансии $\mathcal{E}_{vac}^{(2)}$ и соответствующих работ выхода W_p^{vac} и W_{Ps}^{vac} . Локализованный позитрон стимулирует дополнительные затекания электронной жидкости внутрь вакансии (уменьшается параметр b) тем самым как бы увеличивая энергию образования вакансии, поэтому $\mathcal{E}_{vac}^{(2)} > \mathcal{E}_{vac}^{(1)} = \mathcal{E}_{vac}^{(3)}$. В сравнении значений W_p и W_p^{vac} очевидно изменение знака работы выхода позитрона при его эмиссии из вакансии для металлов, имеющих значения $W_p < 0$. Для позитрона в этих металлах теория дает энергию связи $E_b > |W_p|$ (см. (10.1)). Для атомов позитрония работы выхода $W_{Ps} < 0$, $W_{Ps}^{vac} > 0$ для всех исследованных 17 металлов в [432, 433].

Время жизни позитрона τ в вакансии обратно пропорционально скорости аннигиляции λ . Общепринятый способ вычисления λ дает $\tau = 414$ пс в Na и 196 пс в Al. Эти значения близки к результатам [435].

Все работы по исследованию позитронов в вакансии предполагают металл *жестким*, т.е. не поддающимся деформации. Оценим возможность «разбухания» вакансии: $\Delta r_0/r_0 = p/3B_0$. Определяя давление p позитрона на стенки вакансии, как производную его кинетической энергии по параметру $1/a$, получаем $\Delta r_0 = \hbar^2 a^3 / (48 m_p \pi r_0 B)$, B — объемный модуль сжатия. Для алюминия и натрия получаем $\Delta r_0 = 0,06$ и $0,19 a_0$, соответственно, что составляет значительный процент от r_0 . В связи с этим интересно отметить работу [437], где исследовалось влияние релаксации атомов вблизи вакансии на энергию связи в ней позитрона. Для молибдена только учет релаксации (без учета давления позитрона на атомы стенки вакансии) существенно уменьшил энергию связи: с 3,44 до 2,38 эВ.

Глава 11

ПОВЕРХНОСТЬ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ И КЛАСТЕРОВ

В предыдущих главах характеристики металлических кластеров и вакансий изучались в простейших моделях, которые соответствуют приближению низких температур и могут претендовать лишь на описание твердого состояния. В случае микроскопических капелек конкретное распределение концентраций ионов вблизи поверхности не только влияет на распределение электронов, но и само зависит от него. Задача должна решаться самосогласованно. Жидкий металлический кластер при высоких температурах следует рассматривать как двухкомпонентную неупорядоченную электронионную систему с сильной неоднородностью вблизи поверхности.

Такой подход может оказаться перспективным и с точки зрения описания более сложных систем, таких, например, как сплавы Na и Pb в ультрадисперсном виде. Кластеры Na_4Pb и Li_4Pb исследованы в работе [438]. Другая проблема — динамика прилипания и эволюции кластеров при кластерной бомбардировке твердой подложки [439, 440].

В главах 11–13 кратко излагается современная теория поверхности жидкого металла; результаты исследований температурной зависимости характеристик плоской поверхности жидких металлов, а также размерных поправок; исследуется также роль жидких кластеров в плотных парах щелочных металлов.

Метод, изложенный в гл. 4 и позволяющий свести задачу об определении поправок на кривизну поверхности к решению задачи для плоской поверхности, обобщен на случай двухкомпонентной системы с кулоновским взаимодействием. С его помощью исследуются теплофизические характеристики кластеров.

§ 1. Градиентное разложение функционала свободной энергии

Состояние теории металлической поверхности во многом зависит от уровня развития теории сильно неоднородных электронионных систем. Значительный прогресс при описании электронионной жидкости в металле был достигнут благодаря методу функционала плотности.

Жидкий металл представляет собой сложную двухкомпонентную систему сильно коррелированных электронов и ионов [32]. Тем не менее в описании термодинамических свойств однородных жидких металлов достигнуты значительные успехи [33]. Они позволили построить квазиоднородную часть функционала свободной энергии и провести обобщение на случай неоднородной системы. Для описания поверхности жидкого металла Мон и Страуд [441] использовали однокомпонентный функционал плотности, построенный Эбнером и Саамом для простой жидкости [442, 443]. В нем электронный компонент металла формировался только эффективный ионный потенциал, а в остальном игнорировался. В результате ионный профиль получился неправдоподобно резким. Вудом и Страудом [444], в виде дополнения к предыдущей версии, электронная подсистема рассмотрена явно, но лишь в квазиоднородном приближении, а для ионной подсистемы использовано градиентное разложение, в котором электроны лишь экранировали ионное взаимодействие. Полученные значения удельной свободной поверхностной энергии γ натрия в тройной точке хорошо согласуются с экспериментом для поверхностного натяжения τ , однако ее температурный градиент значительно больше экспериментального. Детальное исследование градиентного разложения для двухкомпонентной плазмы металла было проведено Эвансом и Хасегавой [445]. Ограниченность развитой ими теории связана с использованием приближения однокомпонентной плазмы для описания ионной подсистемы. В работах [441, 444] были получены хорошие результаты для точки плавления, но температурный ход поверхностного натяжения получен не был. Наиболее последовательное градиентное разложение двухкомпонентной системы жидкого металла было проведено Тригером [446].

В этой модели свободная энергия неоднородного металла F является функционалом электронного $n_e(\mathbf{r})$ и ионного $n_i(r)$ профилей. Ее можно искать в виде разложения по «степеням неоднородности» плотностей:

$$F = \int d\mathbf{r} f[n_e(\mathbf{r}), n_i(\mathbf{r})] + \frac{e}{2} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r})[n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})] + \sum_{a,b} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' W_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [n_a(\mathbf{r}) - n_a(\mathbf{r}')] [n_b(\mathbf{r}) - n_b(\mathbf{r}')], \quad (11.1)$$

где индексы $a = e, i$, $b = e, i$, f — локальная плотность свободной энергии квазиоднородной системы и функция $W_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ описывает короткодействующее взаимодействие неоднородностей.

Конкретный вид $f[n_a(\mathbf{r})]$ определяется выбором модели однородного металла и будет обсуждаться в гл. 12. Функции W_{ab} могут быть найдены из сравнения функционала (11.1) с точным разложением $F[n_a(\mathbf{r})]$ по степеням малых неоднородностей $\delta n_a(\mathbf{r}) = n_a(\mathbf{r}) - \bar{n}_a$, $|\delta n_a(\mathbf{r})| \ll n_a(\mathbf{r})$, \bar{n}_a — концентрации компонентов однородного металла:

$$W_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{4} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \left[[\chi^{-1}(\mathbf{k})]_{ab} + \frac{4\pi Z_a Z_b e^2}{k^2} \right], \quad (11.2)$$

где матрица $[\chi^{-1}(\mathbf{k})]_{ab}$ представляет собой фурье-компоненту корреляционной функции плотностей в двухкомпонентной электронионной системе $[\chi^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]_{ab}$.

В неоднородной системе компоненты $[\chi^{-1}(\mathbf{k})]_{ab}$ зависят не только от $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$, но и от $\mathbf{r} + \mathbf{r}'$ через неоднородные концентрации $n_a(\mathbf{r})$. Проведем теперь в (11.1) градиентное разложение в духе Хоэнберга и Кона [34], предполагая малость градиентов плотности по отношению к другим обратным размерам в системе. Перейдем в (11.1) к переменным $\rho = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ и $\mathbf{R} = (\mathbf{r} + \mathbf{r}')/2$ и проведем разложение последнего члена. Такое разложение оказывается возможным благодаря короткодействующему характеру взаимодействия неоднородных плотностей $W_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ в (11.1). При этом используем

$$n_a(\mathbf{r}) - n_a(\mathbf{r}') = n_a(\mathbf{R} + \rho/2) - n_a(\mathbf{R} - \rho/2) \simeq \rho \nabla_{\mathbf{R}} n_a(\mathbf{R}).$$

Это позволяет представить третье слагаемое в (11.1) в виде

$$-\frac{1}{2} \sum_{a,b} \int d\mathbf{R} f_{ab}[n_a(\mathbf{R}), n_b(\mathbf{R})] \nabla n_a(\mathbf{R}) \nabla n_b(\mathbf{R}), \quad (11.3)$$

где

$$f_{ab} \equiv 4 \left. \frac{\partial W_{ab}}{\partial k^2} \right|_{k=0} = -\frac{2}{3} \int d\rho \rho^2 W_{ab}[\rho, n_e(\mathbf{R}), n_i(\mathbf{R})].$$

В случае простых металлов, для которых эффективное взаимодействие между электронами и ионами может считаться слабым, выражения для W_{ab} существенно упрощаются. В работе [446] показано, что малость электронионного псевдопотенциала позволяет использовать приближение для поляризационного оператора $\Pi_{ei}(k, w) = 0$. Это дает

$$f_{ee} = -\frac{\Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)}, \quad f_{ei} = -\phi'_c(0),$$

$$f_{ii} = \frac{S'_{ii}(0)}{n_i^2 \chi_{iT} S_{ii}(0)} + 2Z\phi'_c(0) - Z^2 f_{ee} - \frac{1}{4\pi e^2} \left[\phi_c(0) - \frac{Z}{\Pi_{ee}(0)} \right]^2, \quad (11.4)$$

где $\Pi_{ee}(k) = \Pi_{ee}^R(k, w=0)$, $Y'(0) = \partial Y / \partial k^2|_{k=0}$, $S_{ii}(k)$ — статический структурный фактор ионной подсистемы, подчиняющийся правилу сумм:

$$S_{ii}(0) = n_i k_B T \chi_{iT}, \quad (11.5)$$

χ_{iT} — изотермическая сжимаемость, ϕ_c — короткодействующая (некулоновская) часть псевдопотенциала:

$$v_{ei} = -\frac{4\pi Z e^2}{k^2} + \phi_c. \quad (11.6)$$

Окончательное выражение для функционала F с учетом градиентных поправок имеет вид

$$\begin{aligned} f(n_e, n_i) + \frac{e}{2} \phi[n_e - Zn_i] + \frac{1}{2} |\nabla n_e|^2 \frac{\Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)} + \phi'_c(0) \nabla n_e \nabla n_i + \\ + \frac{1}{2} |\nabla n_i|^2 \left[-\frac{k_B T S'_{ii}(0)}{n_i S_{ii}(0)^2} + \frac{1}{4\pi e^2} \left(\phi_c(0) - \frac{Z}{\Pi_{ee}(0)} \right)^2 - \right. \\ \left. - 2Z\phi'_c(0) - \frac{Z^2 \Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)} \right]. \quad (11.7) \end{aligned}$$

Можно видеть, что двухкомпонентный функционал свободной энергии содержит квадраты электронных и ионных градиентов, а также их произведение. Поэтому электронное распределение концентрации зависит от ионного и наоборот, что требует их самосогласованного определения. В дальнейшем, мы используем этот градиентный ряд для расчета характеристик жидких кластеров.

§ 2. Поверхностное натяжение капелек

Роль поверхностных эффектов в процессах конденсации и испарения, эмиссии заряженных частиц возрастает с уменьшением размеров кластеров. При этом характеристики этих эффектов, такие как коэффициент поверхностного натяжения, работа выхода электронов и ионов, теплота испарения сами начинают зависеть от размера кластеров. Свободная энергия единицы сфе-

рической границы радиусом R (кривизной C) раздела двух фаз может быть представлена в асимптотическом виде:

$$\gamma = \gamma_0 \pm \frac{\gamma_1}{R} \equiv \gamma_0(1 + \delta_\gamma C), \quad C = \pm \frac{1}{R}, \quad (11.8)$$

где γ_0 — поверхностная свободная энергия плоской поверхности.

Вопрос о зависимости поверхностного натяжения пузырьков пара и капелек жидкости от радиуса кривизны поверхности разрыва является предметом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований (см., например, работы [447–462]). Разнообразие подходов и методов пока не привело к единству взглядов даже на качественный характер такой зависимости. Опытные данные по нуклеации в простых жидкостях свидетельствуют, что при температурах примерно $0,9T_c$, где T_c — температура в критической точке, поверхностное натяжение паровых пузырьков ($R \simeq 80a_0$) меньше, чем на плоской границе, примерно на 6%. Этот результат подтверждается исследованиями разрывных усилий при капиллярной конденсации жидкости между слюдяными цилиндрами и противоречит экспериментам по впитыванию органических жидкостей в мезопоры [461]. Компьютерные эксперименты по моделированию капелек жидкости ($R \simeq 20a_0$) в паре свидетельствуют о понижении поверхностного натяжения с уменьшением радиуса кривизны.

В рамках метода разделяющих поверхностей Гиббса, Толмемом, Кирквудом и Баффом [447–449] сформулировано наглядное определение δ_γ , как расстояния между поверхностью «натяжения» Гиббса R_G и эквимолекулярной поверхностью R . Данная зависимость может быть определена лишь в рамках микроскопической теории (см., например, недавнюю работу [450]). Статистический расчет Кирквуда–Баффа дает значение $\delta_\gamma C < 0$, что означает уменьшение поверхностного натяжения капли (поверхность «натяжения» для $C = 1/R$ находится ближе к конденсированной фазе, чем к пару). Численные расчеты величин δ_γ в рамках модели Ван-дер-Ваальса [461] для пузырька в перегретой жидкости ($C = -1/R$) показали, что величина δ_γ слабо зависит от температуры и положительна, т.е. эквимолекулярная поверхность располагается ближе к жидкости, чем поверхность натяжения. Это противоречит данным работ [451, 455], полученным в рамках модели Кирквуда–Баффа и методом молекулярной динамики. В то же время результаты модели Ван-дер-Ваальса согласуются со строгой моделью проницаемых сфер [455] и с результатами разложения Ландау [76].

Попытка добиться «нужного» знака сделана в работе [463], где исследовались кристаллические кластеры аргона «почти сферической» формы. В приближении ближайших соседей для сферической частицы вычислена полная поверхностная энергия, а затем δ_γ . Затем обращено внимание на то, что «реальный» плотноупакованный кластер — это не сфера, а многогранник. В этом случае, за эквимолекулярную поверхность предложено принять сферическую поверхность, описанную вокруг многогранника. Ее радиус больше прежнего примерно на величину среднего расстояния между атомами r_0 , т.е. вводится перенормированная величина $\delta'_\gamma \approx \delta_\gamma - 2r_0 < 0$. В обзоре [464] этот прием рекомендуется для расчетов удельной поверхностной энергии твердых кластеров.

Размерной зависимости коэффициента поверхностного натяжения $\gamma(R)$ металлических капелек уделено мало внимания, что, по-видимому, связано, во-первых, со сложностью последовательного описания поверхности плазмы жидкого металла, а, во-вторых, с отсутствием надежных экспериментальных данных. В работах [453, 454] из анализа скорости испарения микрокапелек, напыленных на углеродную подложку, найдена величина $\delta_\gamma = -11,4$ и $-10,4a_0$ для Pb и Au, соответственно. Микроскопическая модель в [454], основанная на традиционном для физики твердого тела подходе, а именно, на плотности электронных состояний, может считаться только оценочной, так как игнорирует роль ионной подсистемы. Щербаковым и Самсоновым [460] исследована размерная зависимость угла смачивания ультрадисперсных капелек свинца на углеродной подложке, что привело к значению $\delta_\gamma = -2,5a_0$. Этот результат подтверждает выводы термодинамики [451, 455] о наличии отрицательной по знаку размерной поправки к поверхностному натяжению плоской поверхности, тем самым указывая на существование общего характера зависимости $\gamma(R)$ у микроскопических капелек простой жидкости с короткодействующими силами взаимодействия между атомами, и у металлических кластеров (кулоновских систем).

В одной из первых работ [72] методом Кона–Шема заметная размерная зависимость $\sigma(R)$ у твердых кластеров натрия вообще не была обнаружена. В другой работе [456] найдено, что ионный вклад в $\gamma(R)$ для жидких капелек простых металлов не выше $1/R^2$, что, по-видимому, является только следствием выбранного приближения. В работе [465] величина $\delta_\gamma < 0$ «выделена» из энергии образования вакансии ($C = -1/r_0$). Используя эти значения δ_γ , оказалось возможным получить неплохие значения

для энергии сублимации атома ($C = +1/r_0$). Затем в работе [62] этот результат был тестирован двумя способами: численным решением уравнения Эйлера–Лагранжа для электронов и методом Кона–Шема. В результате чего получены значения $\delta_\gamma = 1,76$ и $2,76 a_0$ для Na и Cs, соответственно. Авторами был сделан вывод, что $\delta_\gamma > 0$ для металлических кластеров.

Как следует из сказанного, микроскопические вычисления для малых металлических частиц и капелек простых жидкостей, а также полуэмпирические оценки, дают противоположные размерные зависимости $\gamma(R)$, что делает актуальным ее исследование и в дальнейшем. В двухкомпонентной модели жидкого металла в [466] получен положительный знак у δ_γ для идеально гладкой сферической поверхности. Принимая во внимание наличие шероховатости (атомного масштаба) реальной поверхности, эквимолекулярная разделяющая поверхность Гиббса, по-видимому, должна быть перенормирована, что и приведет к нужной инверсии знака поправки.

Далее излагаются общие результаты полученные в работах [466–474].

§ 3. Уравнения Лагранжа и правила сумм

Полагая, что кластеры являются большими, полное число составляющих их атомов N можно разделить на объемное N^b и поверхностное N^s . Аналогично разделяется и свободная энергия F на F^b и F^s .

Условие экстремума, определяющее профили концентрации ионов и электронов имеет вид

$$\delta\Omega_V \equiv \delta \int dr \omega[n_e, n_i] \equiv \delta[F - \mu_e N_e - \mu_i N_i] = 0, \quad (11.9)$$

при условии сохранения полного числа электронов N_e и ионов N_i . В общем случае функционал описывает состояние всей системы, т.е. обеих фаз. Объемная плотность термодинамического функционала ω имеет минимумы при некоторых значениях плотностей в каждой из фаз. В равновесии функционал Ω_V равен термодинамическому потенциалу Гиббса, $\Omega = -pV$, где p — давление в системе объема $V = V_{\text{liq}} + V_{\text{vap}}$.

В градиентной части функционала (11.3), чтобы устранить коэффициент $1/2$, возникающий из-за повторяющихся индексов, введем для удобства $f_{ab} \equiv -f_{ab}/2$. Уравнения Эйлера–Лагранжа

для обеих компонент следуют из условия (11.9) и имеют вид

$$\begin{aligned} \mu_c = & \pm Z_c e \phi(r) + \frac{\partial f}{\partial n_c} + \\ & + \sum_{a,b} \left(\frac{\partial \tilde{f}_{ab}}{\partial n_c} - 2 \frac{\partial \tilde{f}_{cb}}{\partial n_a} \right) \nabla n_a \nabla n_b - \sum_b 2 \tilde{f}_{cb} \left(\nabla^2 n_b + \frac{2}{r} \nabla n_b \right). \end{aligned} \quad (11.10)$$

Аналогично тому, как это сделано в главах 3 и 4 для модели желе, можно определить $n_a(r)$ и $\phi(r)$, а затем найти зависимость $\gamma(R)$. Рассматривая большие частицы, воспользуемся разложением $n_a(r)$, $\phi(r)$, $\mu_a(r)$, $\gamma(R)$ и r_c — радиуса псевдопотенциала по степеням $1/R$. Первые члены этих разложений являются характеристиками плоской поверхности.

Предположим, что каждому профилю $n_e(r)$ и $n_i(r)$ соответствуют «свои собственные» радиусы «эквимолекулярных» поверхностей R_e и R_i . Переходя к переменным $x_e = r - R_e$ и $x_i = r - R_i$, условие электронейтральности дает $R_e = R_i = R$.

Используя разложения (3.5), для $k = 0$ и 1 , получаем уравнения:

$$\begin{aligned} \mu_{c0} = & \pm Z_c e \phi_0(x) + \frac{\partial f_0}{\partial n_{c0}} + \\ & + \sum_{a,b} \left(\frac{\partial \tilde{f}_{ab0}}{\partial n_{c0}} - 2 \frac{\partial \tilde{f}_{cb0}}{\partial n_{a0}} \right) \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} - \sum_b 2 \tilde{f}_{cb0} \nabla^2 n_{b0}, \quad (11.11) \\ \mu_{c1} = & \pm Z_c e \phi_1(x) + \sum_b \frac{\partial^2 f_0}{\partial n_{c0} \partial n_{b0}} n_{b1} + 2 \tilde{f}_{cb0} (2 \nabla n_{b0} + \nabla^2 n_{b0}) + \\ & + \sum_{a,b} \left(\frac{\partial \tilde{f}_{ab0}}{\partial n_{c0}} - \frac{\partial \tilde{f}_{cb0}}{\partial n_{a0}} \right) (\nabla n_{a1} \nabla n_{b0} - \nabla n_{a0} \nabla n_{b1}) - \\ & - 2 \frac{\partial \tilde{f}_{cb0}}{\partial n_{a0}} n_{a1} \nabla^2 n_{b0} + \sum_{a,b,d} \left(\frac{\partial^2 \tilde{f}_{ab0}}{\partial n_{c0} \partial n_{d0}} - 2 \frac{\partial^2 \tilde{f}_{cb0}}{\partial n_{c0} \partial n_{d0}} \right) n_{d1} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0}. \end{aligned} \quad (11.12)$$

Индексы a, b, c, d пробегает значения e и i , знак $(+)$ в (11.11) и (11.12) соответствует $c = e$ (электронам) $Z_e \equiv 1$, а $(-)$ $c = i$ (ионам) $Z_i \equiv Z$. Отметим также, что все коэффициенты, входящие в уравнения (11.11), (11.12), зависят только от $n_{a0}(r)$, а уравнения (11.11) совпадут с соответствующим уравнением для плоской поверхности. В случае больших кластеров граничные

условия в точке $r = 0$ могут быть заменены граничными условиями в точке $r = -\infty$. Теперь система уравнений (11.11), (11.12) позволяет выразить первые поправки на кривизну только через характеристики плоской поверхности. Для одномерных операторов используются обозначения $\nabla \equiv d/dx$, $\nabla^2 \equiv d^2/dx^2$.

Определим удельную свободную поверхностную энергию, как избыточную энергию, приходящуюся на единицу поверхности раздела фаз:

$$\gamma = \frac{1}{R^2} \int_0^\infty dr r^2 \left[f + \sum_{a,b} \tilde{f}_{ab} \nabla n_a \nabla n_b + \frac{e^2}{2} \phi [n_e - Zn_i] - \bar{f} \theta(R-r) \right] \equiv F^s/A. \quad (11.13)$$

Основной вклад при интегрировании в (11.13) дает область вблизи поверхности. Поэтому можно сделать привычную замену переменных.

Для преобразований в (11.13) запишем выражение аналогичное (4.17):

$$\nabla \left[f_0 - \sum_{a,b} \tilde{f}_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} - \sum_c \mu_{c0} n_{c0} + e\phi_0(n_{e0} - Zn_{i0}) + \frac{1}{8\pi} (\nabla e\phi_0)^2 \right] = 0. \quad (11.14)$$

Уравнение (11.14) — это микроскопический аналог условия гидростатического равновесия $\nabla \hat{p}(r) = 0$. В плоском случае

$$\nabla p_{N0}(x) = 0, \quad (11.15)$$

а для изотропной системы тензор давления выражен в виде

$$\hat{p}(r) = \begin{pmatrix} p_N(\mathbf{r}) & 0 & 0 \\ 0 & p_T(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & 0 & p_T(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (11.16)$$

где одна из осей системы координат (Ox) перпендикулярна границе раздела.

В предположении равенства нулю концентрации зарядов в паре вдали от поверхности металла, $x = +\infty$, (область интересующих нас температур лежит достаточно далеко от критической

точки) при $x = -\infty$ из уравнения (11.11) следуют точные выражения:

$$\bar{\mu}_{e0} = +e\bar{\phi}_0 + \bar{f}'_{(e)}, \quad (11.17)$$

$$\bar{\mu}_{i0} = -Ze\bar{\phi}_0 + \bar{f}'_{(i)}, \quad (11.18)$$

$$\bar{\mu}_{e0} + \frac{1}{Z}\bar{\mu}_{i0} = \bar{f}_0/\bar{n}_{e0}. \quad (11.19)$$

Здесь «штрих» означает производную по соответствующей концентрации.

Для дальнейшего необходимо проинтегрировать (11.14) в пределах $-\infty, x$. Используя уравнение Пуассона, после преобразований получаем

$$f_0(x) = \bar{f}_0 + \sum_{a,b} \tilde{f}_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} + \sum_c \mu_{c0} (n_{c0} - \bar{n}_{c0}) - e\phi_0(n_{e0} - Zn_{i0}) - (\nabla \phi_0)^2/8\pi, \quad (11.20)$$

где $\bar{f}_0 \equiv f(\bar{n}_{e0}, \bar{n}_{i0}, r_c)$ — объемная плотность свободной энергии однородной двухкомпонентной плазмы металла. Теперь из (11.13) можно выделить выражения:

$$\gamma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[f_0 + \sum_{a,b} \tilde{f}_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} + \frac{e}{2} \phi_0(n_{e0} - Zn_{i0}) - \bar{f}_0 \theta(-x) \right], \quad (11.21)$$

$$\begin{aligned} \gamma_1 = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x \left[f_0 + \sum_{a,b} \tilde{f}_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} + \frac{e}{2} \phi_0(n_{e0} - Zn_{i0}) - \bar{f}_0 \theta(-x) \right] + \sum_c \int_{-\infty}^{\infty} dx \mu_{c0}(x) n_{c1}(x) + \\ + \frac{e}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx [\phi_1(n_{e0} - Zn_{i0}) - \phi_0(n_{e1} - Zn_{i1})]. \quad (11.22) \end{aligned}$$

При записи (11.22) использованы уравнения (11.11). Выражения (11.21) и (11.22) могут быть значительно упрощены. Подставим

(11.20) в (11.21), учитывая (11.19), получаем

$$\gamma_0 = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\sum_{a,b} \tilde{f}_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} - \frac{1}{8\pi} (\nabla \phi_0)^2 \right] \equiv 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx (f_g - f_q). \quad (11.23)$$

где γ_0 выражена через свои градиентную и электростатическую составляющие. Это выражение совпадает с аналогичным для однокомпонентной классической кулоновской системы [475–477] (растворы солей или электролиты) и согласуется с теорией Ван-дер-Ваальса для простых жидкостей [452]. Для металла в модели НСЖ эта формула впервые получена Самойловичем [478].

При преобразовании γ_1 поступим следующим образом. Интегрированием по частям последний интеграл в (11.22) с помощью (3.7) и (3.8) преобразуется к виду $\bar{\phi}_0^2/8\pi$. Далее, подставим (11.20) в первый интеграл (11.22), а затем прибавим и вычтем в этом же подынтегральном выражении $\mu_{c0} n_{c0} \theta(-x)$. Тогда слагаемые, содержащие μ_{c0} выпадают по условию (3.16), а члены, содержащие \bar{f}_0 — по (11.19). Далее уравнения (3.7) и (3.8) позволяют преобразовать следующий интеграл:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dx x \left[e\phi_0(n_{e0} - Zn_{i0}) + \frac{1}{4\pi} (\nabla \phi_0)^2 \right] = \\ & = -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx x [\nabla(\phi_0 \nabla \phi_0) - 2(\nabla \phi_0)^2] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx x (\nabla \phi_0)^2 - \frac{1}{8\pi} \bar{\phi}_0^2. \end{aligned} \quad (11.24)$$

Подстановкой (11.24) в (11.22) получим

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= 4 \int_{-\infty}^{\infty} dx x \left[\sum_{a,b} \tilde{f}_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} - \frac{1}{8\pi} (\nabla \phi_0)^2 \right] \equiv \\ & \equiv 4 \int_{-\infty}^{\infty} dx x (f_g - f_q). \end{aligned} \quad (11.25)$$

В такой записи поправка γ_1/R может быть вычислена в результате решения задачи для плоской поверхности [472, 474]. В заключении этого раздела запишем необходимые выражения для размерной зависимости потенциала ионизации кластера.

При $x = -\infty$ из (11.12) следует, что

$$\bar{\mu}_{e1} = +e\bar{\phi}_1 + \bar{n}_{e1} \bar{f}_{(ee)}'' + \bar{n}_{i1} \bar{f}_{(ei)}'', \quad (11.26)$$

$$\bar{\mu}_{i1} = -Ze\bar{\phi}_1 + \bar{n}_{i1} \bar{f}_{(ii)}'' + \bar{n}_{e1} \bar{f}_{(ei)}'', \quad (11.27)$$

где $\bar{f}'_{(a)} = \partial \bar{f}_0 / \partial \bar{n}_{a0}$, $\bar{f}''_{(aa)} = \partial^2 \bar{f}_0 / \partial \bar{n}_{a0}^2$, $\bar{f}''_{(ab)} = \partial^2 \bar{f}_0 / \partial \bar{n}_{a0} \partial \bar{n}_{b0}$, а объемный модуль сжатия

$$B_0 = \bar{n}_{e0}^2 \left(\bar{f}_{(ee)}'' + \frac{2}{Z} \bar{f}_{(ei)}'' + \frac{1}{Z^2} \bar{f}_{(ii)}'' \right). \quad (11.28)$$

Далее введем, как и в гл. 3, среднее (3.31). Следствием условия механического равновесия $\langle \mu_a \rangle = \bar{\mu}_a$ является правило сумм:

$$\langle \mu_{e1} \rangle + \frac{1}{Z} \langle \mu_{i1} \rangle = \frac{2\gamma_0}{\bar{n}_{e0}}. \quad (11.29)$$

При выводе (11.29) использовано выражение (11.23) для плоского случая. Соотношение (11.29), в частности, определяет размерную поправку к теплоте испарения при не слишком высоких температурах

$$q(R) = q_0 - (\langle \mu_{e1} \rangle + \langle \mu_{i1} \rangle) \frac{1}{R}. \quad (11.30)$$

В соответствии с циклом Борна, как это уже использовалось в (7.48), для определения «работы выхода» атома необходимо извлечь из металла электрон и ион по-отдельности, а затем «объединить» в атом. Так как наиболее выгоден выход однозарядного иона, то $q(R) = W_e(R) + W_i(R) - IP$, где в правой части, соответственно, — работы выхода электрона, иона из металлического шарика и потенциалы ионизации атома. В этой записи величина $2\gamma_0/\bar{n}_{e0}R$ представляет собой сумму размерных поправок в работах выхода $W_e(R)$ и $W_i(R)$.

По определению

$$q = (\mu + TS)_{\text{vap}} - (\mu + TS)_{\text{liq}}, \quad (11.31)$$

где присутствуют химический потенциал и энтропия пара и жидкости в расчете на один атом. Считая пар идеальным одноатомным газом, следует записать, что

$$(\mu + TS)_{\text{vap}} = C_p T - IP, \quad (11.32)$$

где C_p — теплоемкость при постоянном давлении, $C_p = \frac{5}{2} k_B$. Теплоту испарения атома с плоской поверхности и первую по-

правку на кривизну запишем в виде

$$q_0 = -\frac{\bar{f}_0}{\bar{n}_0} - IP - TS_{\text{liq}} + \frac{5}{2} k_B T, \quad \frac{q_1}{R} = -\frac{2\gamma_0}{\bar{n}_{e0} R}. \quad (11.33)$$

Выражение (11.33) позволяет вычислить теплоту испарения атома с плоской поверхности, если известен вид функционалов свободной энергии и энтропии. Поправка на кривизну q_1 совпадает с известным классическим результатом (см., например [479]). Полученные выше соотношения позволяют выразить теплоту испарения в расчете на один атом через характеристики однородного металла и плоской поверхности. Выражение для q_1 является точным, поэтому для вычислений можно использовать уже известные экспериментальные данные. Для больших капель значения q_1/R хорошо согласуются с экспериментом [480].

Складывая (11.26) и (11.27) и сравнивая полученную сумму с (11.29), учитывая определение (11.28), получаем строгий результат:

$$\bar{n}_{e1} = Z\bar{n}_{i1} = \bar{n}_{e0} \frac{2\gamma_0}{B_0}, \quad (11.34)$$

который означает, что концентрации компонентов $\bar{n}_a = \bar{n}_{a0} + \bar{n}_{a1}/R$ в центре кластера увеличиваются (как следствие механического равновесия поверхности положительной кривизны). Далее, используя уравнения (11.26), (11.27), (11.29) и (11.34), а также условие $\langle \mu_{a1} \rangle = \bar{\mu}_{a1}$, получим (для одновалентного металла):

$$\mu_{e1} = \frac{\gamma_0}{\bar{n}_0} + \left[\bar{\phi}_1 - \frac{\bar{n}_0(\bar{f}_{(ee)}'' - \bar{f}_{(ii)}'')}{B_0} \right], \quad (11.35)$$

$$\mu_{i1} = \frac{\gamma_0}{\bar{n}_0} + \left[-\bar{\phi}_1 + \frac{\bar{n}_0(\bar{f}_{(ee)}'' - \bar{f}_{(ii)}'')}{B_0} \right]. \quad (11.36)$$

В литературе обычно рассматриваются гипотетические *несжимаемые* жидкие кластеры. Для такого абсолютно жесткого (rigid) кластера $\bar{n}_{a1} = 0$. Учтем вклад от сжатия, введя определения, аналогичные (6.1),

$$\mu_{a1} = \mu_{a1}^{\text{rig}} + \delta\mu_{a1}, \quad \bar{\phi}_1 = \bar{\phi}_1^{\text{rig}} + \delta\bar{\phi}_1,$$

первый член которых соответствует жесткому кластеру. Тогда правило сумм (11.29) распадается на два:

$$\mu_{e1}^{\text{rig}} + \mu_{i1}^{\text{rig}} = 0, \quad \delta\mu_{e1} + \delta\mu_{i1} = \frac{2\gamma_0}{\bar{n}_{e0}}. \quad (11.37)$$

Развиваемая идея самосжатия кластеров позволяет дать интерпретацию кластерных экспериментов по ионизации кластеров

простых металлов (см. рис. 6.1 и комментарии после (6.2)). Теперь, определив величину $\bar{\phi}_1$, а затем $\delta\mu_{e1}$, мы получим аддитивный вклад к μ_{e1}^{rig} .

По аналогии с (6.7), выражения (11.35) и (11.36) удобно переписать в виде

$$\delta\mu_{e1} \simeq \frac{2\gamma_0}{\bar{n}_0} \left[1 - \frac{\bar{n}_0^2(\bar{f}_{(ii)}'' + \bar{f}_{(ei)}'' - e\bar{\phi}'_0)}{B_0} \right], \quad (11.38)$$

$$\delta\mu_{i1} \simeq \frac{2\gamma_0}{\bar{n}_0} \left[1 - \frac{\bar{n}_0^2(\bar{f}_{(ee)}'' + \bar{f}_{(ei)}'' + e\bar{\phi}'_0)}{B_0} \right]. \quad (11.39)$$

Так как поправка $2\gamma_0/\bar{n}_0 R$ является суммой поправок в W_{e0} и W_{i0} (см. обсуждение после (11.33)), поэтому вторые слагаемые в квадратных скобках в (11.38) и (11.39) имеют правильный (отрицательный) знак. Правило сумм (11.37) используется в дальнейшем для контроля точности вычислений в гл. 12.

Однако результаты, относящиеся к самосжатию нуждаются в обосновании с точки зрения наличия избыточного давления на поверхности положительной кривизны. Так как нами используется приближение низких температур, то давление пара пренебрежимо мало и нормальная компонента тензора давления равна нулю. Поэтому перед конкретными вычислениями, в следующем параграфе будет показано, что избыточное давление осуществляется тангенциальными компонентами давления, которые определяют поверхностное натяжение и напряжение.

§ 4. Механический аналог

Разность давлений $p_{\text{liq}} - p_{\text{vap}}$ между фазами (даже при отсутствии пара, $p_{\text{vap}} = 0$) может быть формально выражена через объемную плотность w большого термодинамического потенциала Ω (см. введение главы 2):

$$p_{\text{liq}} - p_{\text{vap}} = w - \sum_c \mu_c n_c. \quad (11.40)$$

Раскладывая уравнение (11.40) в ряд по степеням $1/R$, можно привести его к виду

$$p_{\text{liq}} - p_{\text{vap}} = \frac{2\gamma(R)}{R}. \quad (11.41)$$

Детальное изложение этой процедуры в двухкомпонентной модели связано с чрезвычайно громоздкими преобразованиями. Поэтому с методической точки зрения удобно проводить даль-

нейший анализ в более упрощенной записи, а именно в модели желе для одновалентного металла. Поэтому к уравнениям (3.7), (3.8), (3.25), (3.27) потребуются дополнительные уравнения:

$$\mu_{e2} = +e\phi_2(x) + n_{e1}^2 \frac{\partial^3 f_0}{\partial n_{e0}^3} + n_{e2} \frac{\partial^2 f_0}{\partial n_{e0}^2} + \text{градиентные члены}, \quad (11.42)$$

$$\mu_{i2} = -e\phi_2(x), \quad (11.43)$$

$$\nabla^2 \phi_2(x) + 2\nabla \phi_1(x) - 2x\nabla \phi_0(x) = -4\pi e[n_{e2}(x) - n_{i2}(x)], \quad (11.44)$$

а также (11.29) и (в пределе $x = -\infty$) уравнение (11.42) (градиентные члены зануляются). Имеем:

$$\bar{\mu}_{e1} + \bar{\mu}_{i1} = \bar{n}_{e1} \frac{\partial^2 f_0}{\partial n_{e0}^2} \equiv \langle \mu_{e1} \rangle + \langle \mu_{i1} \rangle = \frac{2\gamma_0}{\bar{n}_0}, \quad (11.45)$$

$$\bar{\mu}_{e2} + \bar{\mu}_{i2} = \bar{n}_{e1}^2 \frac{\partial^3 \bar{f}_0}{\partial \bar{n}_{e0}^3} + \bar{n}_{e2} \frac{\partial^2 \bar{f}_0}{\partial \bar{n}_{e0}^2}. \quad (11.46)$$

Уравнения (11.45), (11.46) позволяют представить (11.40) в виде

$$p_{\text{liq}} - p_{\text{vap}} = \frac{(\mu_{e1} + \mu_{i1})\bar{n}_0}{R} \left[1 + \frac{1}{R} \left(\frac{\mu_{e2} + \mu_{i2}}{\mu_{e1} + \mu_{i1}} + \frac{\mu_{e1} + \mu_{i1}}{2B_0} \right) \right]. \quad (11.47)$$

В уравнении (11.47) нуждается в преобразовании член, содержащий μ_2 . Для этого умножим (11.42) на ∇n_{e0} , а (11.43) — на ∇n_{i0} , сложим эти уравнения, а затем поступим с ними точно также, как и с (11.11) при выводе точного соотношения (11.19). После громоздких преобразований получим

$$\begin{aligned} & (\langle \mu_{e2} \rangle + \langle \mu_{i2} \rangle) \bar{n}_{e2} = \\ & = 4 \int_{-\infty}^{\infty} dx x [f_{e0}(\nabla n_{e0})^2 - (\nabla \phi_0)^2 / 8\pi] - \frac{(\bar{\mu}_{e1} + \bar{\mu}_{i1})^2}{2B_0}. \end{aligned} \quad (11.48)$$

Окончательно, подставив (11.48) в (11.47), получим аналог уравнения Лапласа:

$$p_{\text{liq}} - p_{\text{vap}} = \frac{2\gamma_0}{R} \left(1 + \frac{\gamma_1}{\gamma_0} \frac{1}{R} \right). \quad (11.49)$$

Формулам (11.23) и (11.25) можно придать весьма наглядный «механический» вид в терминах тензора натяжений или давлений [475]:

$$-\hat{p} = w_{\text{nq}} \hat{1} - 2f_{ab} \nabla n_a \nabla n_b + \hat{T}, \quad (11.50)$$

$$w_{\text{nq}} = w - e\phi(n_e - n_i), \quad \hat{T} = \frac{1}{4\pi} \left[\nabla \phi \nabla \phi - \frac{1}{2} (\nabla \phi)^2 \hat{1} \right],$$

где w_{nq} — некулоновская часть w , $\hat{1}$ — единичный тензор, \hat{T} — максвелловский тензор натяжений, записанный в отсутствие внешнего поля. В присутствии внешнего электрического поля он отвечает за эффекты поляризации. В терминах (11.50) имеем

$$\gamma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dx [p_{\text{N0}}(x) - p_{\text{T0}}(x)], \quad (11.51)$$

$$\gamma_1 = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x [p_{\text{N0}}(x) - p_{\text{T0}}(x)], \quad (11.52)$$

где p_{N0} и p_{T0} — компоненты тензора давления (11.16) на плоской поверхности,

$$\begin{aligned} -p_{\text{N0}}(x) &= w_{\text{nq0}} - 2f_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} + \frac{1}{8\pi} (\nabla \phi_0)^2, \\ -p_{\text{T0}}(x) &= w_{\text{nq0}} - \frac{1}{8\pi} (\nabla \phi_0)^2. \end{aligned} \quad (11.53)$$

При низких температурах можно принять $p_{\text{N0}} = 0$. Далее, если «выключить» кулоновское взаимодействие в (11.53) то выражения (11.51) и (11.52) совпадут с соответствующими результатами Баффа для капелек простой жидкости [481].

Выражения (11.23), (11.25) и (11.49) позволяют получить *микроскопическую запись* Толмена–Кирквуда–Баффа «глубины погружения» x_G поверхности натяжений в жидкую фазу:

$$\begin{aligned} \gamma(R) &= \gamma_0 \left(1 + \frac{\gamma_1}{\gamma_0 R} \right) \equiv \gamma_0 \left(1 + \frac{2x_G}{R} \right), \\ x_G &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x (f_g - f_q)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx (f_g - f_q)}. \end{aligned} \quad (11.54)$$

Выражение (11.54) обобщает результат Фишера и Вортиса [76] на кулоновские системы.

Полученные в данном разделе точные выражения необходимы как для прямых вычислений, так и для контроля степени самосогласования расчетов термодинамических и электрофизических характеристик поверхности.

Глава 12

ТЕПЛОФИЗИКА ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КЛАСТЕРОВ

§ 1. Двухкомпонентная модель жидкого металла

Построение микроскопической теории термодинамических свойств жидких металлов связано с серьезными трудностями. Необходимо найти «удачные» приближения в статистической теории простых жидкостей и в теории вырожденного электронного газа промежуточных плотностей. Каждая из этих проблем порождена наличием в металле соответствующего взаимодействия: эффективного короткодействующего межоионного, включающего наряду с прямым и косвенное взаимодействие ионов через электроны проводимости, и кулоновского межэлектронного.

Из определения статистической суммы жидкого металла, как системы взаимодействующих ионов N_i и электронов проводимости $N_e = ZN_i$,

$$\hat{Z} = \text{Sp}(e^{-H/k_B T}), \quad (12.1)$$

где H — гамильтониан системы,

$$H = H_{ee} + H_{ii} + H_{ei},$$

можно вычислить свободную энергию металла,

$$F = -k_B T \ln \hat{Z},$$

а затем и удельную свободную энергию поверхности γ . Напомним, что $\gamma = \sigma - TS_s$, где S_s — поверхностная энтропия.

В адиабатическом приближении, предполагая малость электронионного взаимодействия, имеем $F = F_i + F_e$,

$$F_i = -k_B T \ln \text{Sp}_i(e^{-H_{ii}/k_B T}), \quad F_e = -k_B T \ln \text{Sp}_e(e^{-(H_{ee}+H_{ei})/k_B T}),$$

где Sp_i означает усреднение по координатам ионов (классических частиц), а Sp_e — среднее по электронным состояниям.

Конкретизируя вид F_i и F_e , можно вычислить γ . Способ вычисления F_i и F_e определяет характер модели жидкого металла, например: однокомпонентная, двухкомпонентная, названия

которых довольно условны (см. работу [445], в которой под однокомпонентной моделью подразумевается система классических ионов, погруженных в электронное желе).

Основа известных в настоящее время схем расчетов термодинамических характеристик жидких металлов (см. [77]) восходит к работам Эванса с сотр., в которых вычислялось поверхностное натяжение простых жидкостей. Первый из способов расчета базируется на методе коррелятивных функций, а второй на варианте МФП Эбнера и Саама для простых классических жидкостей.

Для последовательного описания электронионного взаимодействия в щелочных металлах успешно применяется метод псевдопотенциала. Значительный прогресс всей теории термодинамических и кинетических свойств металлов связан с возможностью введения в нее малого параметра, представляющего собой отношение псевдопотенциала к энергии Ферми электронов. Малость этого параметра отражает слабость описываемого псевдопотенциалом эффективного взаимодействия между подсистемами электронов проводимости и ядер с принадлежащими им электронами ионных остовов. Обычно необходимая степень точности достигается учетом первых членов разложений исследуемых величин в ряды по псевдопотенциалу.

Квазиоднородная часть функционала свободной энергии G может быть рассчитана в рамках теории Ашкрофта и Страуда [32, 33], учитывающей первые три члена разложения по слабому электронионному взаимодействию, описываемому псевдопотенциалом v_{ei} :

$$G = E_{el} + E_M + E_0 + E_{BS} + \frac{3}{2} k_B T N_i - TS. \quad (12.2)$$

В (12.2) E_{el} — некулоновская часть энергии электронного газа, учитывающая кинетическую энергию электронного газа, обмен и корреляцию между электронами в приближении Пайнса–Нозьера (квазиоднородная часть модели желе (2.10), (2.11), (5.3)), E_M — энергия Маделунга, учитывающая взаимодействие между ионами:

$$E_M = -3Z^{5/3} e^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \int dr n_i^{4/3} \eta^{2/3} \frac{1 - \eta/5 + \eta^2/10}{1 + 2\eta}. \quad (12.3)$$

где η — параметр упаковки в модели твердых сфер. E_0 — энергия электронионного взаимодействия в первом порядке теории возмущения по v_{ei} :

$$E_0 = 2\pi r_c^2 Z e^2 \int dr n_i n_e, \quad (12.4)$$

где r_c — радиус ионного остова модельного электронного взаимодействия (псевдопотенциал Ашкрофта),

$$v_{ei}(k) = -\frac{4\pi Ze^2}{k^2} \cos(kr_c).$$

E_{BS} — энергия зонной структуры, учитывающая электронное взаимодействие во втором порядке теории возмущения:

$$E_{BS} = \frac{2e^2}{d} \int d\mathbf{r} n_i \int_0^\infty dy \cos\left(\frac{yr_c}{d}\right) \left(\frac{1}{\varepsilon(n_e, y)} - 1\right) S_{HS}(\eta, y), \quad (12.5)$$

где d — диаметр твердой сердцевины иона, связанной с η соотношением

$$\eta(r) = \frac{\pi}{6} d^3 n_i(r), \quad (12.6)$$

$y = kd$, ε — диэлектрическая функция взаимодействующего электронного газа:

$$\varepsilon = 1 - \frac{4\pi e^2}{k^2} \Pi_{ee}(k). \quad (12.7)$$

$S_{HS}(\eta, k)$ — статический структурный фактор в модели твердых сфер:

$$S_{HS}(\eta, y) = [1 + 24\eta(M - Q)]^{-1},$$

$$M = [(A + 2C + 4D)y^2 - 24D] \frac{\sin y}{y^5}, \quad Q = \frac{H}{y^6},$$

$$H = [(A + C + D)y^4 - (2C + 12D)y^2 + 24D] \cos y + 2Cy^2 - 24D,$$

$$A = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad C = -\frac{3}{2} \eta \frac{(2 + \eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad D = A \frac{\eta}{2}.$$

Для $k = 0$

$$S_{HS}(\eta, 0) = \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2}, \quad (12.8)$$

$$S'_{HS}(\eta, 0) = \left(\frac{1 - \eta}{1 + 2\eta}\right)^2 \left(\frac{4\eta}{5} - \frac{11\eta^2}{20} + \frac{\eta^3}{5}\right). \quad (12.9)$$

В (12.2) предпоследнее слагаемое — кинетическая энергия ионов, а S — энтропия металла [444]:

$$S = S_{ion}^{id} + S_{ion}^{ex} + S_{el}, \quad (12.10)$$

где S_{ion}^{id} — энтропия идеального газа ионов,

$$S_{ion}^{id} = \int d\mathbf{r} n_i \left[\ln \left(\frac{k_B T M_0}{2\pi} \right)^{3/2} - \ln n_i + \frac{5}{2} \right], \quad (12.11)$$

M_0 — масса иона, S_{ion}^{ex} — энтропия жидкости в модели твердых сфер;

$$S_{ion}^{ex} = \int d\mathbf{r} n_i \left[\frac{3}{2} \left(1 - \frac{1}{(1 - \eta)^2} \right) + \ln(1 - \eta) \right], \quad (12.12)$$

а S_{el} — энтропия идеального вырожденного электронного газа

$$T S_{el} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n_e \left(\frac{\pi k_B T}{k_F} \right)^2. \quad (12.13)$$

В случае неоднородного металла в свободную энергию дают вклад электростатическая энергия E_q и градиентная поправка E_g :

$$F = G + E_q + E_g. \quad (12.14)$$

В соответствии с формулой (11.7),

$$E_q + E_g = \int d\mathbf{r} \left[\frac{e}{2} \phi(n_e - Z n_i) + \sum_{a,b} \tilde{f}_{ab} \nabla n_a \nabla n_b \right], \quad (12.15)$$

где коэффициенты определены выше. Для нахождения входящей в эти формулы поляризационной функции электронной подсистемы $\Pi_{ee}(0)$ важно выполнить корректный учет межэлектронного взаимодействия. Влияние обмена и корреляции электронов на поляризационную функцию является весьма существенным. Обычно используют ту или иную аппроксимацию (см., например [77, 482]). Если через $\Pi_0(k)$ обозначить поляризационную функцию в приближении хаотических фаз, то используемое нами выражение для $\Pi_{ee}(k)$ можно представить в виде

$$\Pi_{ee}(k) = \frac{\Pi_0(k)}{1 + \frac{4\pi e^2}{k^2} G_c(k) \Pi_0(k)},$$

$$G_c(k) = -\frac{k^2}{4\pi e^2} \left(2 \frac{d\mathcal{E}_{xc}}{dn_e} + n_e \frac{d^2 \mathcal{E}_{xc}}{dn_e^2} + g(n) k^2 \right) \equiv A_1 k^2 + A_2 k^4,$$

$$\Pi_{ee}(0) = \frac{\Pi_0(0)}{1 + 4\pi e^2 A_1 \Pi_0(0)}, \quad \frac{\Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)} = \frac{\Pi'_0(0)}{\Pi_0^2(0)} - 4\pi e^2 A_2, \quad (12.16)$$

$$\Pi_0(k) = -\frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} f(k),$$

$$f(k) = \frac{1}{2} + \frac{1 - p^2}{4p} \ln \left| \frac{1 + p}{1 - p} \right|, \quad p = \frac{k_F}{2k},$$

где \mathcal{E}_{xc} — обменная и корреляционная энергия Пайнса–Нозьера, приходящаяся на один электрон. Функция $G_c(k)$ описывает влияние межэлектронного взаимодействия, $\Pi_0 = -mk_F/\pi^2 \hbar^2$

и $\Pi'_0(0) = m(12\pi^2\hbar^2k_F)^{-1}$ — поляризационный оператор и его производная в приближении хаотических фаз при $k = 0$. Целесообразно использовать результат Лау и Кона, хорошо описывающий электронные корреляции во всем интервале плотностей, соответствующих жидким металлам:

$$g(n) \approx r_s^4 \left(0,0216 + \frac{0,01302}{r_s} + \frac{0,0349}{r_s^2} \right), \quad \frac{4}{3} \pi r_s(r) n_e(r) \equiv 1,$$

(в атомных единицах [483]). Серьезным экзаменом приближения для диэлектрической функции является правило сумм для сжимаемости. Доказано, что поляризационный оператор при $k = 0$ выражается через изотермическую сжимаемость $\Pi_0(0) = \bar{n}_e^2 \chi_T$. Расчеты показывают, что в области металлических плотностей величина χ_T довольно слабо зависит от межэлектронных корреляций. Нахождение функции $G_c(k)$ является основной задачей теории взаимодействующего электронного газа. Довольно значительная часть известных к настоящему времени приближенных формул для $G_c(k)$ [46, 47, 482] может быть в действительности воспроизведена в рамках простого одночастичного самосогласованного приближения.

Окончательное выражение для подынтегрального выражения градиентной поправки E_g может быть представлено в виде

$$\frac{1}{2} |\nabla n_e|^2 \frac{\Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)} - \frac{\pi r_c^4 Z e^2}{6} \nabla n_e \nabla n_i - \frac{1}{2} |\nabla n_i|^2 \left[\frac{k_B T S'_{HS}(\eta, 0)}{n_i S_{HS}^2(\eta, 0)} + Z \frac{\Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)} - \frac{4}{3} \pi r_c^4 (Z e)^2 - \frac{(Z r_c)^2}{\Pi_{ee}(0)} - \frac{Z^2}{4\pi e^2 \Pi_{ee}^2(0)} \right], \quad (12.17)$$

где для принятого аппроксимационного выражения $G_c(k)$ в атомных единицах

$$\frac{1}{\Pi_{ee}^2(0)} \simeq -\frac{3,19}{n_e^{1/3}} + \frac{0,329}{n_e^{2/3}} + \frac{0,0517}{n_e},$$

$$\frac{\Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)} \simeq \frac{1}{36n_e} + \frac{0,0032}{n_e^{4/3}} + \frac{0,031}{n_e} + \frac{0,0134}{n_e^{2/3}}. \quad (12.18)$$

Приведенные в данном разделе конкретные выражения для квазиоднородной и неоднородной частей функционала F позволяют вычислить характеристики поверхности жидкого металлического кластера.

§ 2. Вычисление характеристик плоской поверхности

Точное численное решение задачи об определении минимума функционала F и нахождение оптимальных распределений $n_e(r)$ и $n_i(r)$ в неоднородном случае представляет известные сложности. Тем не менее, выражение для неоднородной части функционала, записанное в предыдущем параграфе и предполагающее явную зависимость от $n_e(r)$ и $n_i(r)$, позволяет с успехом использовать прямой вариационный метод с простейшими однопараметрическими пробными функциями¹⁾ [467]:

$$n_{i0}(x) = \bar{n}_{e0} \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \exp(x/M), & x < 0, \\ \frac{1}{2} \exp(-x/M), & x > 0, \end{cases} \quad (12.19)$$

$$n_{e0}(x) = \bar{n}_{e0} \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \exp(x/L), & x < 0, \\ \frac{1}{2} \exp(-x/L), & x > 0, \end{cases} \quad (12.20)$$

оптимальность которых устанавливается условием абсолютного минимума,

$$\gamma(L, M, \dots) \rightarrow \min, \quad (12.21)$$

при заданном значении \bar{n}_{e0} . Для этих пробных функций электростатический потенциал получается подстановкой (12.20) в (3.7) и последующим интегрированием:

$$\phi_0(x) = -4\pi\bar{n}_{e0} \times \begin{cases} L^2 - M^2 - \frac{1}{2} [L^2 \exp(x/L) - M^2 \exp(x/M)], & x < 0, \\ \frac{1}{2} [L^2 \exp(-x/L) - M^2 \exp(-x/M)], & x > 0. \end{cases} \quad (12.22)$$

Аналогично для хартриевского вклада в поверхностную энергию имеем

$$\gamma_q = \frac{1}{2} \pi \bar{n}_{e0}^2 (L^3 - M^3). \quad (12.23)$$

Значения плотностей металла на линии сосуществования фаз \bar{n}_0 были взяты из работ [484, 485]. Диаметр твердых сфер при каждой температуре определялся с помощью уравнений (11.5), (12.6) и (12.8) с $n_{i0} = \bar{n}_{e0}/Z$ и экспериментальными значениями изотермической сжимаемости, заимствованными у Трелина [485] (см. табл. 12.1). Зависимость χ_T от пространственной координаты определялась уравнениями (12.6) и (12.8).

¹⁾ Дальнейшее относится к одновалентным металлам.

Таблица 12.1. Эмпирические значения $r_s/S_{ii}(0)$ для жидких щелочных металлов [484, 485], r_s измерена в единицах a_0 . Величина $\bar{n}_{i0}k_B T \chi_T = S_{ii}(0) \rightarrow S_{HS}(\eta, 0)$, χ_T — изотермическая сжимаемость жидкого металла

T [K]	Li	Na	K	Rb	Cs
350			5,0225/0,0237	5,3960/0,0248	5,8132/0,0276
400		4,0568/0,0270	5,0388/0,0281	5,4247/0,0304	5,8441/0,0328
450		4,0744/0,0298	5,0707/0,0329	5,4541/0,0360	5,8757/0,0394
500	3,3061/0,0323	4,0923/0,0343	5,0876/0,0385	5,4841/0,0420	5,9079/0,0460
550	3,3172/0,0366	4,1106/0,0393	5,1207/0,0439	5,5148/0,0485	5,9409/0,0534
600	3,3283/0,0405	4,1292/0,0448	5,1469/0,0501	5,5462/0,0558	5,9746/0,0616
650	3,3396/0,0454	4,1481/0,0510	5,1733/0,0569	5,5783/0,0636	6,0092/0,0702
700	3,3511/0,0501	4,1674/0,0570	5,2008/0,0640	5,6111/0,0722	6,0445/0,0798
750	3,3628/0,0549	4,1870/0,0632	5,2286/0,0718	5,6448/0,0818	6,0807/0,0901
800	3,3745/0,0599	4,2071/0,0703	5,2573/0,0801	5,6791/0,0920	6,1177/0,1014
850	3,3865/0,0650	4,2275/0,0781	5,2868/0,0887	5,7144/0,1034	6,1557/0,1132
900	3,3986/0,0705	4,2483/0,0862	5,3168/0,0982	5,7507/0,1156	6,1946/0,1260
950	3,4109/0,0763	4,2695/0,0951	5,3480/0,1083	5,7878/0,1286	6,2346/0,1395
1000	3,4234/0,0823	4,2918/0,0967	5,3796/0,1192	5,8260/0,1428	6,2755/0,1539
1050	3,4361/0,0885	4,3095/0,1153			
1100	3,4449/0,0949				
1150	3,4620/0,1019				

Обычно в расчетах поверхностного натяжения [441, 444–446, 486–490], где использована теория возмущения по псевдопотенциалу v_{ei} , r_c выбирается из данных по электропроводности (для Li, Na, K, Rb, Cs они равны 1,260; 1,690; 2,226; 2,620 a_0 , соответственно).

Как показано в [467], эти значения r_c не дают удовлетворительную температурную зависимость $\gamma_0(T)$, хотя и хорошо описывают точку плавления. Используемые ниже значения r_c находились иным путем, из условия

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_{i0}} \left(\frac{F_0}{\bar{n}_{i0}} \right)_{\bar{n}_{\text{extr}}(T)} = 0, \quad (12.24)$$

которое является следствием (11.19). Условие (12.24) соответствует равенству нулю давления в жидкости. Как и следовало ожидать, r_c слабо (примерно на 5%) меняется с температурой в интервале $T = (T_m, 1000 \text{ K})$. Поэтому в вычислениях использовались не зависящие от температуры значения $r_c = 1,900; 2,620; 2,959; 3,215 a_0$ для Na, K, Rb, Cs, соответственно.

Вначале по (11.33) вычисляется теплота испарения $q_0(T)$. Удовлетворительное согласие теории с экспериментом [484] на рис. 12.1 подтверждает правильность построения функционала.

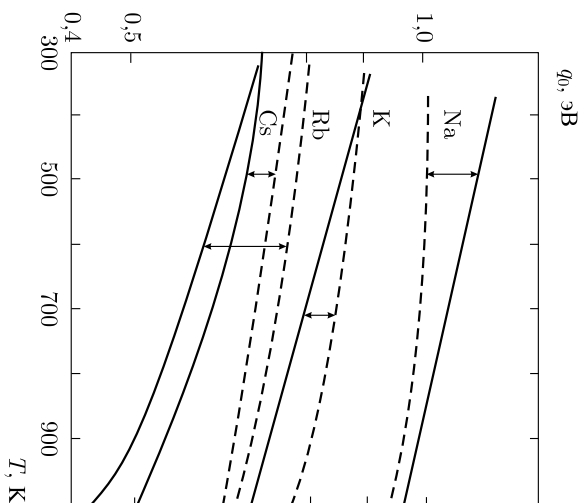


Рис. 12.1. Температурная зависимость теплоты испарения: сплошная линия — расчет [471], штриховая линия — эксперимент [484]

Трудность вычисления варьируемых параметров L , M заключается в том, что, как оказывается, функция $\gamma_0(L, M)$ имеет очень пологий минимум. В довольно широком интервале изменения параметров L и M она меняется на доли процента, а более «деликатные» характеристики, такие как γ_1 , ϕ_0 , ϕ_1 , μ_0 , μ_1 , значительно более чувствительны к выбору L и M , нежели γ_0 . Параметры L и M не могут быть точно рассчитаны из-за наличия быстро осциллирующей функции в E_{BS} .

В работах [441, 445, 446, 486–490], где вычислялась только γ_0 , этому вопросу не уделялось должного внимания (в силу сказанного выше, в этом не было необходимости). Значительное увеличение точности вычислений L и M достигается с помощью одновременного анализа уравнений (12.21) и соотношения (11.23), так как последнее оказалось более чувствительным к правильному выбору этих параметров. На рис. 12.2 представлены расчетные $\gamma_0(T)$ и экспериментальные для поверхностного натяжения температурные зависимости $\tau_0(T)$.

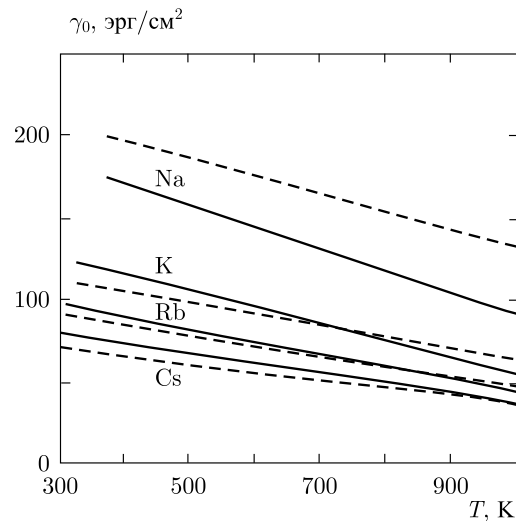


Рис. 12.2. Расчетные температурные зависимости $\gamma_0(T)$ [467] — сплошные линии; экспериментальные зависимости для поверхностного натяжения $\tau_0(T)$ [57] — штриховые линии

Экспериментальные зависимости поверхностного натяжения $\tau_0(T)$ хорошо аппроксимируются формулой (см. табл. 12.2)

$$\tau_0[\text{эрг/см}^2] = A - B(T[\text{K}] - C).$$

Таблица 12.2. Коэффициенты линейной аппроксимации эмпирической зависимости $\tau_0(T)$ для жидких щелочных металлов [57]

Металл	T_{\max} [K]	A	B	C	$\tau(T=0) \approx \gamma = \sigma$
Li	1300	398,3	0,14	454	461,6
Na	1300	195	0,10	371	232,1
K	1300	114,1	0,06	336	134,3
Rb	900	92,63	0,059	313	111,1
Cs	1200	71,45	0,048	302	85,9

Удельная поверхностная энергия и удельная свободная поверхностная энергия при $T = 0$ равны друг другу ¹⁾, так как

$$\sigma = \gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}.$$

Детальный анализ указывает на то, что при расчете поверхностных свойств необходимо либо значительно увеличить точность вычислений положения минимума $\gamma_0(L, M)$, либо использовать какое-либо из точных соотношений, чувствительных к выбору L и M , в частности, условие (11.23).

С ростом температуры сближаются значения E_0 и E_{BS} , являющиеся первыми членами разложения F по v_{ei} . Это требует более точного учета электронного взаимодействия при высоких температурах. С ростом температуры возрастает крутизна ионного и электронного профилей, что свидетельствует о необходимости учета последующих членов градиентного разложения либо выхода за его пределы.

Для выяснения роли второго порядка разложения F , а именно составляющей E_{BS} , была вычислена γ_0 для Na в более простой модели, соответствующей первому порядку разложения F по v_{ei} , т. е. для $F - E_{BS}$. Результаты вычислений γ_0 в этих приближениях не сильно отличаются друг от друга, но параметры L и M изменились очень сильно, что заметно сказывается на работе выхода.

Работа выхода электронов и ионов из полубесконечного металла, $W_{a0} = -\mu_{a0}$, определяется уравнениями (11.11). Однако, такой путь нахождения химпотенциалов является последовательным только при нахождении профилей $n_{a0}(r)$ и μ_{a0} с помощью

¹⁾ Обычно предполагается, что поверхностное натяжение (стресс) незначительно отличается от удельной свободной энергии. Однако в гл. 7 определено численное различие этих двух величин для твердых металлических поверхностей. Для жидких поверхностей эта разница не рассчитывалась.

самих уравнений Эйлера–Лагранжа. При применении прямого вариационного метода, базирующегося на нормированных пробных функциях, необходимо использовать общее определение химпотенциалов:

$$\begin{aligned} \mu_{a0} &= \lim_{N_a \rightarrow \infty} (F_{N_a} - F_{N_a-1}) = \\ &= \lim_{N_a \rightarrow \infty} \int dx \frac{\delta f}{\delta n_a} \frac{\partial n_a}{\partial N_a} \equiv \langle \mu_{a0}(x) \rangle. \end{aligned} \quad (12.25)$$

Естественно, при наличии точных профилей концентраций $n_a(x)$ величина $\delta f / \delta n_a(x)$ не зависит от координаты, определяя собой точный химический потенциал и определение (12.25) совпадает с традиционным определением. Однако, оказывается, что для приближенных пробных функций $\delta f / \delta n_a(x)$ зависит от x и не может быть вынесена из под знака интеграла (см. рис. 12.3). Учет этого обстоятельства дает возможность избежать труд-

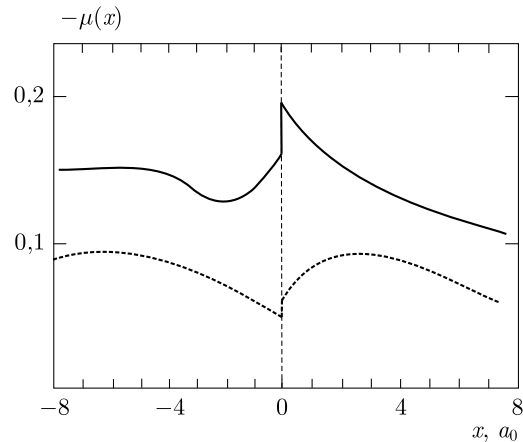


Рис. 12.3. Координатные зависимости $-\mu_{e,i}(x)$ (в а. е.) для оптимальных функций (12.20) вблизи поверхности (Na, $T = T_m$). Верхняя и нижняя — для ионов и электронов, соответственно

ностей, возникающих при использовании уравнений Эйлера–Лагранжа в вариационном методе. Например, в ряде работ пришлось прибегнуть к искусственной процедуре нахождения химического потенциала $\mu_{a0} = \delta f / \delta n_a(x)|_{x \rightarrow -\infty} = \bar{\mu}_{a0}$. Наши расчеты показывают, что использование подобной процедуры в условиях высоких температур дает неверные зависимости производной: $dW_{e0}/dT > 0$. Расчет, выполненный на основании (12.25) для $W_{e0}(T)$, представлен на рис. 12.4.

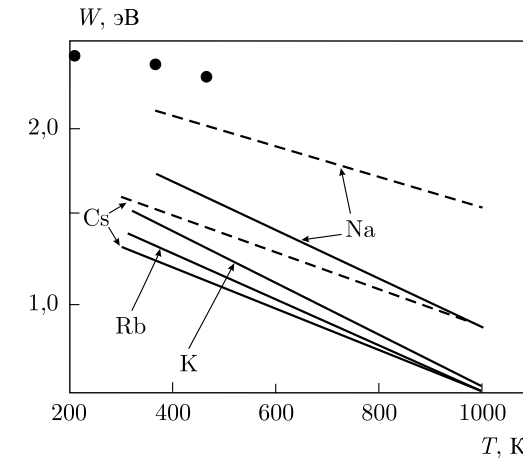


Рис. 12.4. Температурная зависимость работы выхода электрона для Na, K, Rb Cs: сплошные линии — расчет с функцией (12.20), штриховые — с (12.27); (●) — экспериментальные значения для твердого и жидкого Na [491]

В тройной точке полученные значения $W_{e0}(T)$ лежат на 30–40% ниже значений, рекомендуемых в [56] на основании имеющихся экспериментальных данных для металлов в твердом состоянии при нормальных условиях. Такое расхождение может быть вызвано недостаточной точностью использованной модели и вариационного метода решения. Необходимо иметь в виду, что для использования в практических целях (вычисление тока термоэмиссии, порога фотоэмиссии, свойств сосуществующей с металлом плазмы и т. д.) требуется высокая точность значений $W_{e0}(T)$. Это связано с экспоненциальной зависимостью указанных величин от W_{e0} . В этом отношении точность расчетов нельзя считать достаточной. Тем не менее развитая теория приводит к важному выводу о наличии заметной зависимости $W_{e0}(T)$ в жидкометаллическом состоянии. С ростом температуры, а следовательно, с уменьшением плотности жидкости $W_{e0}(T)$ уменьшается и стремится к нулю в точке $T = T_c$, в которой сравниваются плотности жидкой и твердой фаз. Насколько известно, зависимость $W_{e0}(T)$ для жидких металлов теоретически не исследовалась, и соответствующий вопрос даже не ставился. Уменьшение оказывается значительно сильнее, чем то, к которому приводит теория электронной жидкости в модели СЖ за счет уменьшения плотности вдоль линии насыщения (см. табл. 6.1). Подробный обзор экспериментальных сведений по этому вопросу в работах [356, 492] рисует противоречивую картину. Прямые измерения [491] температурного градиента в жидком натрии в ин-

тервале $250 < T < 500$ К указывают на значительно более слабую зависимость $W_{e0}(T)$, чем полученная нами с использованием функции (12.20). С другой стороны, для ртути в работе [493] получено $(dW_{e0}/dT) \times 10^3 = -6,67$ эВ/К. Это неплохо согласуется с нашими данными $(dW_{e0}/dT) \times 10^3 = -1,36, -1,48, -1,26$ и $-1,14$ эВ/К для Na, R, Rb и Cs, соответственно. Для жидких In и Sn зависимость $W_{e0}(T)$ также спадающая (см. [492]). Ввиду большой практической важности решения вопроса о зависимости $W_{e0}(T)$ в жидких металлах, представляется целесообразным осуществление соответствующих экспериментальных исследований.

Работа выхода ионов, в исследованном интервале температур растет. Это соответствует соотношению (11.19) и вычисленным температурным зависимостям W_{e0} и \bar{f}/\bar{n} .

Конкретные вычисления электрофизических величин, выполненные в моделях твердой частицы (гл. 5) показали определенную зависимость конечных результатов от вида пробной функции. Поэтому для жидких Na и Cs проделаны также расчеты с функциями

$$n_{i0}(x) = \frac{\bar{n}_{e0}}{1 + \exp(x/M)} \equiv \bar{n}_{e0} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \exp(kx/M), \quad (12.26)$$

$$n_{e0}(x) = \frac{\bar{n}_{e0}}{1 + \exp(x/L)} \equiv \bar{n}_{e0} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \exp(kx/L), \quad (12.27)$$

при неизменной во всем остальном постановке задачи. Электростатический потенциал и соответствующий вклад в γ для этих функций имеет вид

$$\begin{aligned} \phi_0|_{x<0} = & -\frac{2}{3} \pi^3 \bar{n}_{e0} (L^3 - M^3) - \\ & - 4\pi \bar{n}_{e0} \left[L^2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{e^{kx/L}}{k^2} - M^2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{e^{kx/M}}{k^2} \right], \quad (12.28) \end{aligned}$$

$$\phi_0|_{x>0} = 4\pi \bar{n}_{e0} \left[L^2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{e^{-kx/L}}{k^2} - M^2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{e^{-kx/M}}{k^2} \right], \quad (12.29)$$

$$\gamma_q = 4\pi \bar{n}_{e0}^2 (L^3 - M^3) \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{k+m} \frac{1}{km(k+m)}. \quad (12.30)$$

Оказалось, что для функций (12.27) значения γ_0 всего на проценты меньше, чем для (12.20), т.е. (12.27) лишь слегка более «оптимальны», чем (12.20). Сами параметры L и M изме-

нились сильно, поэтому и изменилась работа выхода (рис. 12.4). В данном случае температурная зависимость более слабая, а абсолютные значения работы выхода в тройной точке ближе к экспериментальным.

§ 3. Расчет размерных поправок

Изложенный подход предоставляет точные расчетные формулы (11.23), (11.25), (11.35) и (11.38), которые удобно использовать для конкретных вычислений. Размерная зависимость теплоты испарения (11.33) хорошо согласуется с экспериментом [480].

Поверхностное натяжение. Поправка γ_1/R может быть вычислена непосредственно по (11.25), если известны равновесные профили $n_{i0}(x)$ и $n_{e0}(x)$ в любой модели жидкого металла, использующей градиентное разложение свободной энергии. Поэтому для контроля точности вычислений можно привлечь модель однокомпонентной плазмы Эванса и Хасегавы (см. работу [490]).

Для определения $\delta\gamma = \gamma_1/\gamma_0$ использовались три пары пробных функций: (12.19), (12.20) и (12.26), (12.27), а также функции:

$$n_{i0}(x) = \bar{n}_{e0} \begin{cases} 1 - A \exp[\alpha_0(x - x_0)] \cos(x - x_0), & x < x_0, \\ B \exp[-\beta_0(x - x_0)], & x > x_0, \end{cases} \quad (12.31)$$

$$n_{e0}(x) = \bar{n}_{e0} \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \exp(x/L), & x < 0, \\ \frac{1}{2} \exp(-x/L), & x > 0, \end{cases} \quad (12.32)$$

из работы [490]. Оптимальные значения вариационных параметров взяты из оригинальных работ.

Аналитические выражения для электростатической компоненты в (11.25) находились путем интегрирования одномерного уравнения Пуассона. Например, для функций (12.19), (12.20) и (12.26), (12.27) имеем

$$\nabla \phi_0(x) = 2\pi \bar{n}_{e0} (Le^{-|x|/L} - Me^{-|x|/M}) \quad (12.33)$$

и

$$\nabla \phi_0(x) = 4\pi \bar{n}_{e0} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} (Le^{-k|x|/L} - Me^{-k|x|/M}), \quad (12.34)$$

соответственно.

Данные вычислений $\delta_\gamma = \gamma_1/\gamma_0$ по формулам (11.23) и (11.25) для Na и Cs приведены в табл. 12.3 и на рис. 12.5а.

Таблица 12.3. Данные вычислений γ_0 , δ_γ по формулам (11.23) и (11.25) в различных версиях метода функционала плотности в тройной точке для Na и Cs. Значения вариационных параметров и r_{c0} взяты из соответствующих работ. В последней строке — вариант двухкомпонентной модели, в котором пренебрегается эффектами зонной структуры

Работа	Металл	r_{c0} [a_0]	γ_0 [эрг/см ²]	δ_γ [a_0]
[445]	Na	1,67	464	2,97
	Na	1,70	453	3,04
	Cs	2,16	215	3,06
	Cs	2,67	171	3,84
[488]	Na	1,70	433	2,33
	Cs	2,16	190	2,43
	Cs	2,67	158	2,73
[467]	Na	1,90	126	3,02
	Cs	3,125	62	2,58
[469]	Na	1,90	121	3,75
	Cs	3,125	76	2,38
[62]	Na	1,76	171	1,82
	Cs	2,72	60	1,30
[77]	Na	1,90	167	3,58

Для сравнения здесь помещены результаты кон-шемовских вычислений в модели жесткого стабильного желе [62]. Во всех версиях величина δ_γ положительна. Такой же знак у δ_γ получен в приближении ближайших соседей для твердых кластеров аргона [463], $\delta_\gamma = 7,2a_0$. Результаты нуждаются в тщательном анализе.

Электростатическая компонента вносит сравнительно малый вклад в γ_1 и его величина сильно зависит от вида пробных функций. Например, для «антисимметричных» однопараметрических функций (12.19), (12.20) и (12.31), (12.32), $\nabla\phi_0(x)$ представляет собой четную функцию x , поэтому вклад этой составляющей в (11.25) равен нулю¹⁾, а градиентная компонента имеет сильный максимум в области $x > 0$ (см. рис. 12.5б), поэтому $\delta_\gamma > 0$ [473].

¹⁾ Вследствие этого в табл. 5.1 появляются нули.

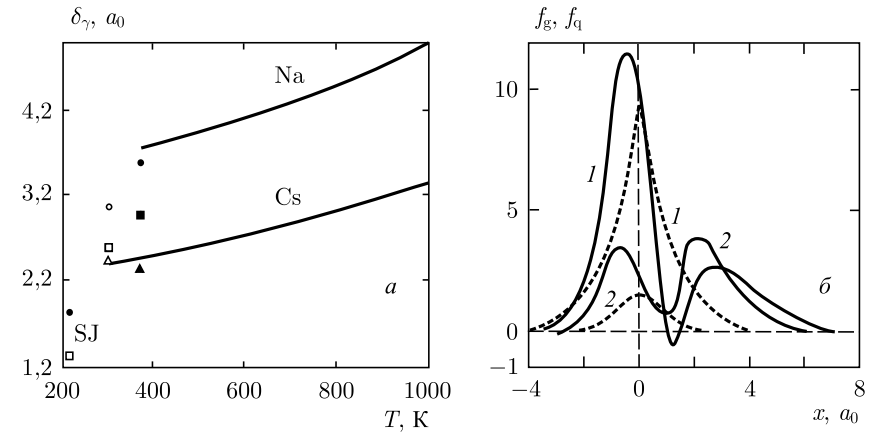


Рис. 12.5. Данные вычислений $\delta_\gamma(T)$ по формулам (11.23) и (11.25) (сплошные линии): SJ — расчет [62] в модели СЖ для твердых Na (●) и Cs (□). Для сравнения помещены также некоторые из расчетных значений табл. 12.3 для жидких Na (●, ■, ▲) и Cs (○, □, △) (а). Координатные зависимости градиентной (сплошные линии) и хартриевской (пунктир) составляющих (в 10^5 ат. ед.) подынтегрального выражения (11.25) (б): 1 — $T = 302$ К и 2 — $T = 1000$ К, вычисленные при помощи (12.27) для Cs [473]

В виде теста значения δ_γ могут быть извлечены из экспериментальных значений теплоты испарения q и энергии образования вакансии \mathcal{E}_{vac} .

Рассмотрим процесс испарения металла, как процесс создания новых поверхностей радиусом r_0 , $r_0 = Z^{1/3}r_s$ (для сжиженных инертных газов r_0 — среднее расстояние между атомами). Тогда теплота испарения (энергия сублимации) может быть записана в виде [465]

$$q = 4\pi r_0^2 \gamma_0 (1 + \delta_\gamma/r_0). \quad (12.35)$$

Определим энергию образования вакансии \mathcal{E}_{vac} , как работу по созданию из малой неоднородности пустоты радиусом r_0 в упругом континууме [185]:

$$\mathcal{E}_{vac} = \int_a^{r_0} dr 4\pi r^2 p(r). \quad (12.36)$$

Текущее давление, которое нам нужно создавать, имеет вид

$$p(r) = \frac{2\tau}{r}, \quad (12.37)$$

где τ — поверхностный стресс. Поверхностная энергия и стресс связаны формулой Шатлворта:

$$\tau = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA}.$$

Обозначая τ_0 , как стресс плоской поверхности, получим $\tau(r) = \tau_0(1 - \delta_\gamma/2r)$ для поверхности отрицательной кривизны. Таким образом, имеем

$$\mathcal{E}_{\text{vac}} = \int_a^{r_0} dr 4\pi r^2 \tau_0 (1 - \delta_\gamma/2r). \quad (12.38)$$

Используя также гипотезу Гиббса о сохранении малой неоднородности радиусом a в момент исчезновения (возникновения) «поверхности натяжения» [451], можно формально положить $a = 0$ и записать

$$\mathcal{E}_{\text{vac}} = 4\pi r_0^2 \tau_0 (1 - \delta_\gamma/r_0). \quad (12.39)$$

Если предположить, что $\tau_0 = \gamma_0$, то выражение (12.39) совпадет с тем, которое интуитивно использовали Энгел и Педью в работе [465]¹⁾.

Теперь величину δ_γ/r_0 можно вычислить из определений (12.35) и (12.39), используя экспериментальные значения q (в тройной точке) и \mathcal{E}_{vac} :

$$\frac{\delta_\gamma}{r_0} = \frac{\beta - 1}{\beta + 1}, \quad (12.40)$$

где $\beta = q/\mathcal{E}_{\text{vac}}$.

Следует отметить, что еще в работах Френкеля и Ленгмюра [186, 479] было замечено, что для некоторых веществ при низких температурах соблюдается соотношение, составленное из наблюдаемых величин:

$$\zeta = \frac{4\pi r_0^2 \gamma_{\text{exp}}^0}{q_{\text{exp}}} \approx \text{const}. \quad (12.41)$$

В работе [494] оно было использовано при исследовании нуклеации в ионизованных парах металлов. Для ряда элементов значения ζ представлены в табл. 12.4. Значение ζ примерно равно 2/3. Если принять γ_0 в (12.35) равным экспериментально изме-

¹⁾ Во введении к гл. 7 считалось, что τ_0 может не совпадать с γ_0 .

Таблица 12.4. Полуэмпирические оценки ζ и δ_γ/r_0 [185, 466]. Экспериментальные величины q , γ^0 , \mathcal{E}_{vac} взяты из работ [434, 484, 495]

Элемент	q [эВ]	$4\pi r_0^2 \gamma_{\text{exp}}^0$ [эВ]	\mathcal{E}_{vac} [эВ]	ζ	δ_γ/r_0
Li	1,60	0,75	0,34	0,60	0,65
Na	1,10	0,68	0,42(0,26)	0,63	0,44(0,62)
Cs	0,78	0,52	0,28(0,14)	0,67	0,47(0,70)
Cu	3,40	2,20	1,28	0,64	0,45
Au	3,77	2,43	0,89(0,96)	0,64	0,62(0,59)
Al	3,32	1,79	0,66	0,54	0,67
Pb	2,04	1,38	0,50(0,56)	0,68	0,61(0,57)
Fe	3,50	2,90	1,60	0,69	0,37
Ar	0,0802	0,0529	0,0559	0,66	0,18
Xe	0,156	0,10	0,0107	0,64	0,19

ренному γ_{expt}^0 , то в соответствии с данными табл. 12.4 равенство в (12.41) выполняется при

$$\frac{\delta_\gamma}{r_0} \approx \frac{1}{2}. \quad (12.42)$$

Проверим это соотношение. Последняя колонка в табл. 12.4 указывает на высокую чувствительность δ_γ/r_0 к точности измерения \mathcal{E}_{vac} . Тем не менее, учитывая условный характер оценок, значение δ_γ/r_0 примерно равно 1/2 для приведенных в таблице металлов. $\delta_\gamma = 1,78$ и $2,70 a_0$ для Na и Cs, соответственно, что согласуется по знаку и по модулю с δ_γ из рис. 12.5. Таким образом, как и в гл. 5, получена положительная по знаку размерная поправка к поверхностному натяжению плоской поверхности. Обсудим корректность этих результатов.

В псевдопотенциальном описании нами было принято, что радиус псевдопотенциала r_c не зависит от радиуса капельки. Покажем, что это справедливо только для самосжимающихся кластеров. Пусть $r_c = r_{c0} + r_{c1}/R$, r_{c0} — соответствует полубесконечному металлу. Величину r_{c1} несложно определить из уравнения для давления в центре капельки. Разложим p по степеням $1/R$:

$$p(R) = \left[p_0 + \frac{\partial p}{\partial \bar{n}_{e0}} \frac{\bar{n}_{e1}}{R} + \frac{\partial p}{\partial \bar{n}_{i0}} \frac{\bar{n}_{i1}}{R} + \frac{\partial p}{\partial r_c} \frac{r_{c1}}{R} \right]_{r_c=r_{c0}} + O\left(\frac{1}{R^2}\right), \quad (12.43)$$

где \bar{n}_1 определяются самосжатием (11.34). Используя (11.34), условие отсутствия пара $p_0 = 0$ и выражение

$$\frac{dp}{d\bar{n}} = \frac{\partial p}{\partial \bar{n}_e} \frac{d\bar{n}_e}{d\bar{n}} + \frac{\partial p}{\partial \bar{n}_i} \frac{d\bar{n}_i}{d\bar{n}},$$

формула (12.43) может быть переписана в следующем виде:

$$p = \frac{2\gamma_0}{R} - \frac{\partial p}{\partial r_{c1}} \frac{r_{c1}}{R}, \quad (12.44)$$

что приводит к величине

$$r_{c1} = 0. \quad (12.45)$$

Этот вывод справедлив для «упругой» двухкомпонентной кулоновской системы, для которой $\bar{n}_{a1} > 0$. Последнее неравенство следует из самых общих соображений: «невозможно задать деформацию, которая *однородно* изгибала бы толстую межфазную поверхность таким образом, чтобы локальное окружение каждой точки оставалось неизменным» [496].

Таким образом мы приходим к выводу, что в рамках двухкомпонентной модели для идеально гладкой поверхности размерная поправка δ_γ положительна, что подтверждается нашими полуэмпирическими оценками, а также расчетами в работе [62] для твердой вакансии, где путем численного решения уравнения Эйлера–Лагранжа для электронов найдена δ_γ , а затем результат тестирован кон-шемовскими вычислениями. Однако эксперименты [454, 460] утверждают обратное. Действительно, реакция исследуемой системы на уменьшение размера капель соответствует известному принципу Ле-Шателье. С учетом размерной зависимости $\gamma(R)$ разность давлений для капельки можно представить в виде $2\gamma(R)/R$, где фигурирует не γ_0 , а $\gamma(R) < \gamma_0$. Следовательно, уменьшение $\gamma(R)$ по сравнению с γ_0 противодействует росту капиллярного давления, обусловленного уменьшением размера капельки, т. е. диспергированием [460].

Способ устранения парадокса, на наш взгляд, указан в работе Фогелсбергера и др. [463]. Он заключается в том, что реальная поверхность конденсированного вещества не является гладкой. Равновесная форма кристалла конечных размеров или капельки при не слишком высоких температурах состоит из плоских участков, ребер, вершин. На это указывают и вычисления «формы поверхности» и распределения межатомных расстояний в кластерах Na, Cs, Mg [80, 81, 498, 499]. Поверхность частицы может быть аппроксимирована сферой только для определенного набора чисел атомов $N = 13, 55, 147, 309, \dots$, которым соответствуют m

«сферических» атомных слоев, $m = 1, 2, 3, 4, \dots$. Такие кластеры обычно представляют как выпуклые многогранники. Действительно, на микроскопическом уровне распределение зарядовой плотности для ядер описывается не сглаженной функцией, как в (3.4), а набором дельта-функций, поэтому невозможно с математической точностью задать положение эквимолекулярной поверхности кластера с произвольным числом атомов N . Указанная неопределенность имеет порядок размера ячейки радиусом r_0 . Это связано также с тем, что минимальным объемом, для которого могут быть сформулированы уравнения механики сплошных сред, является объем ячейки Вигнера–Зейтца [500]. Учитывая несферичность поверхности частицы, будем принимать за радиус поверхности, на которой действует поверхностное натяжение, радиус сферы описанной вокруг кластера, $R' \approx R + r_0$, что является вполне разумным при исследовании зависимости краевого угла смачивания жидкой капелькой подложки. При таком формальном изменении R полная поверхностная энергия частицы не изменяется:

$$F^s = \gamma(R)A(R) = \gamma(R')A(R'), \quad (12.46)$$

где $A(R) = 4\pi R^2$, $A(R') = 4\pi R'^2$. Полагая, что $R \gg r_0$, $R' = R + r_0$, получаем

$$\gamma(R') = \gamma_0 \left(1 - \frac{\delta_\gamma}{R}\right) \frac{A(R)}{A(R')} \approx \gamma_0 \left(1 + \frac{\delta'_\gamma}{R}\right), \quad (12.47)$$

$$\delta'_\gamma = \delta_\gamma - 2r_0.$$

Теперь, если принять (12.42), то

$$\delta'_\gamma = -\frac{3}{2} r_0, \quad (12.48)$$

что дает: $\delta'_\gamma = -8,2, -6,1, -5,5$ и $-4,5 a_0$ для Cs, Na, Pb и Au, соответственно. Таким приемом достигается изменение знака поправки к поверхностному натяжению и наблюдается качественное согласие с данными обработки экспериментов: $\delta_\gamma = -11,4$ и $-10,4 a_0$ для частиц Pb и Au [454]; $\delta_\gamma = -2,5 a_0$ для Pb [460].

Химический потенциал. Учитывая тот факт, что свойства жидких кластеров могут значительно отличаться от твердых, нами исследован температурный ход вклада от самосжатия в химические потенциалы компонентов в двухкомпонентной модели.

Численное дифференцирование в (11.38) и (11.39) проведено при не зависящем от температуры радиусе псевдопотенциала $r_c = 1,90$ и $3,215 a_0$ для Na и Cs, соответственно. Величина $\delta\bar{\phi}_1$

оценивалась через $d\bar{\phi}_0/dT$ или $d\bar{\phi}_0/d\bar{n}_0$ для функции (12.27). Результаты вычислений сведены в табл. 12.5.

Оценки $\bar{\phi}'_0$ в двухкомпонентной модели неплохо согласуются с соответствующими значениями в модели СЖ при $T = 0$ (см. табл. 6.2). При этом следует отметить, что эти величины получены в совершенно разных моделях. В двухкомпонентной модели температурная зависимость B_0 , по-видимому, рассчитана впервые. В тройной точке расчетные значения B_0 близки к экспериментальным, но при $T = 1000$ К наблюдаются

Таблица 12.5. Результаты вычислений (в а. е.) для жидких металлов, включая вклады от самосжатия кластеров в химические потенциалы (11.38) и (11.39) при разных температурах: $T = T_m, 600$ К, 1000 К [131–133]. Для B_0 через косую черту приведены данные измерений в работе [485]

	$2\gamma_0/\bar{n}_0$ $\times 10^2$	\bar{f}''_{ee} $\times 10^2$	$-\bar{f}''_{ii}$ $\times 10^2$	\bar{f}''_{ei} $\times 10^2$	$-\bar{\phi}'_0$ $\times 10^2$	B_0 $\times 10^4$	$\delta\mu_{e1}$ $\times 10^2$	$\delta\mu_{i1}$ $\times 10^2$
Na	5,93	7,218	17,279	15,144	9,27	2,619/1,835	3,84	2,09
	5,30	8,011	24,448	14,740	11,0	1,499/1,438	4,67	0,63
	4,03	9,452	34,007	14,051	15,3	0,324/1,074	9,34	-5,31
Cs	8,30	19,401	32,442	23,584	6,20	0,518/0,494	8,66	-0,62
	7,37	24,463	53,571	26,390	6,41	0,296 /0,345	13,8	-6,47
	5,65	31,218	81,667	30,471	7,50	0,0979/0,198	29,2	-23,5

значительные отклонения. Причины такого отклонения, следует искать, во-первых, в предположении, что $r_c = \text{const}$ вдоль линии насыщения, во-вторых, в использовании модели твердых сфер для ионной подсистемы при высоких температурах, в третьих, в усилении роли электронных корреляций в экранировке ионного взаимодействия, что заметнее всего проявляется в энергии «зонной структуры».

Хорошо зарекомендовав себя в точке плавления, модель твердых сфер, по-видимому, становится малопригодной при гораздо более высоких температурах. В работе [77] приведены ссылки на измерения зависимости структурного фактора металла $S(k)$ при $T > T_m$ для рубидия. Отмечается хорошее совпадение $S(0)$ и $S_{HS}(0)$ при температурах близких к T_m . Однако обнаружено, что начиная с $T = 900$ К в эксперименте наблюдается отклонение, $S(0) > S_{HS}(0)$. Это говорит о том, что при высоких температурах следует требовать более быстрого уменьшения параметра η , чем это следует из формулы (12.9). С этими выводами согласуются и результаты недавних публикаций [501, 502].

Данные вычисления $\delta\mu_{e1}(T)$ указывают на довольно сильную зависимость потенциала ионизации кластера,

$$IP(T) = W_{e0}(T) + \frac{1}{R} \left(\frac{e^2}{2} - \mu_{e1}^{\text{rig}} - \delta\mu_{e1}(T) \right) \equiv W_{e0}(T) + \alpha(T) \frac{e^2}{R},$$

в двухкомпонентной модели, что подтверждается вычислениями в работе [497], где обнаружено ослабление размерной зависимости $IP(R)$ для Na-кластеров с ростом температуры (см. также эксперимент [135]). Для ясности мы приводим рис. 12.6, на

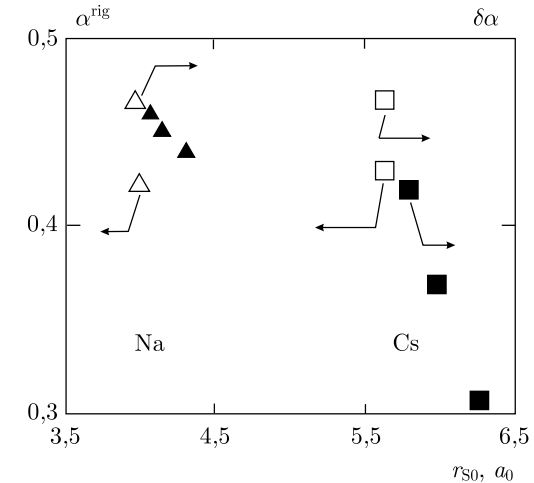


Рис. 12.6. Частично копирует рис. 6.1, из которого при $T = 0$ для Na (Δ) и Cs (\square) приведены кон-шемовские расчетные значения: $\alpha = 1/2 - \mu_{e1}^{\text{rig}}/e^2$ для жесткого (rigid) кластера [86], а также величины $\delta\mu_{i1}$ (в виде $\delta\alpha = 1/2 - \delta\mu_{i1}/e^2$), обусловленные самосжатием и рассчитанные в гл. 1 [131–133]. «Температурные» значения $\delta\alpha$, рассчитанные в двухкомпонентной модели обозначены (\blacktriangle) для Na и (\blacksquare) для Cs при $T = T_m, 600, 1000$ К

котором сравниваются значения $\alpha^{\text{rig}} = 1/2 - \mu_{e1}^{\text{rig}}/e^2$ из рис. 6.1 и вычисленные в данном разделе значения $\delta\mu_{e1}(T)$ (на рис. 12.6 они представлены в виде $\delta\alpha = 1/2 - \delta\mu_{i1}/e^2$). Нескольким неожиданным результатом является изменение знака величины $\delta\mu_{i1}(T)$ с ростом температуры. Однако правило сумм (11.35) хорошо выполняется.

Полученные результаты указывают на важность эффекта самосжатия в размерных зависимостях потенциала ионизации жидких металлических кластеров и энергии прилипания. Его необходимо учитывать для правильной интерпретации экспериментов по фотоионизации кластеров. Величина этого эффек-

та сильно зависит от температуры, ослабляя размерную зависимость $IP(R)$, что, на наш взгляд, является причиной наблюдаемой в экспериментах немонотонной зависимости $\alpha(r_{s0})$ (см. рис. 6.1).

С ростом температуры различие между плотностями жидкой и газовой фаз уменьшается и возникает необходимость учета влияния давления насыщенных паров металла. С уменьшением плотности металла увеличивается неидеальность электронной системы и увеличиваются электронные корреляции, постепенно снимается вырождение электронной подсистемы. С другой стороны высокотемпературный пар является неидеальной классической плазмой. Сложности теоретического описания перехода металл–диэлектрик при этих условиях могут сильно повлиять на расчетные величины.

Глава 13

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

§ 1. Введение

В плазме, состоящей из электронов, ионов и атомов, реализуются различные межчастичные взаимодействия. Если плазма полностью ионизована, то ее состояние определяется кулоновскими взаимодействиями, специфика которых состоит в их дальности. При малых плотностях низкотемпературная частично ионизованная плазма может рассматриваться как смесь идеальных газов электронов и ионов и атомов. С ростом плотности среднее расстояние между частицами уменьшается и энергия их взаимодействия возрастает. Если средняя энергия взаимодействия между частицами становится сравнимой со средней кинетической энергией их теплового движения, то свойства плазмы плазмы претерпевают заметные изменения [21, 503]. В слабоионизованной плотной плазме концентрация электронов невелика, и отклонения от идеальности обусловлены, в первую очередь, взаимодействиями зарядов с нейтральными атомами и межатомными взаимодействиями.

Пары щелочных металлов на линии насыщения и вблизи нее представляют собой сильно-неидеальную плазму. Не слишком близко к критической точке эту плазму можно считать слабоионизованной. Основной причиной неидеальности в этом случае является сильное взаимодействие между заряженными и нейтральными частицами. Это взаимодействие способствует образованию в плазме флуктуаций — тяжелых заряженных комплексов-кластеров. Плазма паров металлов может рассматриваться как смесь газов электронов и кластеров различного заряда и размера. Наличие кластеров в плазме может существенно влиять на такие ее свойства как электропроводность и термо-ЭДС.

Точное описание многоатомных кластеров на данном уровне развития теории является сложной задачей. Один из возможных подходов основан на том, что кластер представляется как ма-

ленькая жидкая капелька [504]. В такой модели требуется знание лишь основных термодинамических характеристик жидкой капли. В этом разделе сформулированы в общем виде уравнения ионизационного равновесия плазмы, содержащей заряженные и нейтральные кластеры. Далее используется температурная зависимость работы выхода для расчета равновесного состава и электропроводности кластерной плазмы паров натрия, калия, рубидия и цезия на линии насыщения.

Пары щелочных металлов вызывают к себе интерес как яркий пример сильно-неидеальной плазмы. Экспериментальные исследования в этой области были стимулированы как относительной доступностью, связанной с невысокими критическими параметрами щелочных металлов, так и в связи с важными техническими приложениями. В экспериментальной области события развивались, поистине драматически. В работе [505] были обнаружены аномальные зависимости электропроводности от давления и температуры и неожиданно большие ее абсолютные значения. Так формулы Саха и Лоренца дают гораздо меньшие значения электропроводности цезия при $T = 1800$ К, чем это наблюдается в эксперименте [505] (разница в пять порядков). Усилия теоретиков были направлены на объяснение столь значительного различия. Однако в работе [506] при исследовании паров цезия, при сравнительно невысоких температурах, содержался намек на влияние паразитных токов в измерительной ячейке. Эксперимент был повторно выполнен с модернизированной ячейкой [507] и опасения подтвердились. Прежние данные уменьшились на два порядка, тем не менее электропроводность оставалась по-прежнему высокой. И лишь учет влияния кластеров на степень ионизации плазмы, выполненный в рамках различных моделей в работах [494, 508–512], позволил понять причину необычно высокой проводимости паров цезия вблизи линии насыщения.

Общим для этих работ является предположение о возрастании концентраций заряженных многоатомных кластеров с приближением к линии насыщения. При этом концентрация положительно заряженных кластеров значительно превышает концентрацию отрицательных. Электронейтральность плазмы обеспечивается соответствующим увеличением концентрации электронов, что приводит к росту проводимости плазмы. Различия в моделях возникают при попытках выяснить основные характеристики кластеров. Так в работах [511, 512] кластеры рассматриваются как большие молекулярные ионы и их характеристики выражаются через известные свойства двухатомных

ионов. Очевидно, что такие дискретные модели могут дать хорошие результаты тогда, когда в кластере содержится лишь несколько атомов. В работе [512] утверждается, что для объяснения аномалий достаточно учесть кластеры с одной координационной сферой. В работе [494] авторы придерживаются точки зрения, что на линии насыщения, основную роль играют кластеры состоящие из нескольких десятков атомов. В этом случае кластеры могут быть описаны моделями «сплошных» сред. В [508], например, использовался один из вариантов МФП, позволяющий найти оптимальное распределение атомов вокруг иона и с его помощью определить энергию связи кластера. К недостаткам этой модели следует отнести невозможность учета квантовой природы электронных состояний в металлах и необходимость задания потенциала взаимодействия заряд-нейтрал, плохо известного на малых расстояниях. Якубовым [504] было предложено рассматривать образующиеся вблизи линии насыщения щелочных металлов кластеры, как маленькие капельки. К достоинствам этой модели следует отнести ее простоту и принципиальную возможность использования для определения свойств кластеров только хорошо известных характеристик металлов, таких, например, как поверхностная энергия. Дальнейшее развитие эта модель получила в работах [494, 509–512].

Экспериментальное изучение свойств плазмы с конденсированной дисперсной фазой (КДФ) требует развития диагностики обеих фаз. Теория, в свою очередь, должна давать информацию как о свойствах отдельной частицы (кластера), так и о свойствах системы как совокупности двух фаз.

Теоретическое изучение свойств плазмы с КДФ представляет собой важную статистическую задачу, в которой важную роль играют проявления индивидуальных свойств содержащихся в плазме частиц или капель. Эффекты, связанные с кривизной поверхности малых частиц и зависимостями поверхностных свойств от температуры, могут определять выгодность образования в плазме кластерных компонентов и их способность приобретать электрический заряд. Результаты, изложенные в предыдущих главах, позволяют перейти к рассмотрению свойств плотной плазмы, найти функцию распределения жидкометаллической дисперсной фазы по заряду и радиусу капель и исследовать их влияние на ионизационное равновесие в плазме.

Ниже приведены общие уравнения ионизационного равновесия низкотемпературной плазмы с конденсированной дисперсной фазой. Показано, что в рамках капельной модели кластеров наблюдаемые аномалии проводимости паров цезия могут быть

объяснены лишь при наличии зависимости работы выхода электронов от температуры. Рассчитан состав насыщенных паров щелочных металлов в широком диапазоне температур.

§ 2. Ионизационное равновесие в кластерной плазме

В плазме, состоящей из ионизованного газа и КДФ, электронную концентрацию определяют два процесса. Первый заключается в ионизации атомов газа и рекомбинации, второй связан с термоэмиссией и прилипанием электронов к кластерам. Наличие КДФ в плазме может привести либо к увеличению числа электронов, если частицы приобретают положительный заряд, либо к уменьшению, если заряд отрицательный. В такой кластерной плазме число электронов определяется только эмиссионными свойствами частиц. Рассмотрим ионизационное равновесие в многокомпонентной смеси идеальных газов электронов и кластеров, состоящих из g атомов и имеющих заряд Ze .

Термодинамический потенциал Φ такой смеси равен сумме потенциалов отдельных составляющих [513]:

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum_{g,Z} \Phi_g^Z + \Phi_e = \\ &= \sum_{g,Z} N_g^Z (k_B T \ln p_g^Z + \chi_g^Z) + N_e (k_B T \ln p_e + \chi_e) = \\ &= \sum_{g,Z} N_g^Z (k_B T \ln p + \chi_g^Z + k_B T \ln (N_g^Z/N)) + \\ &\quad + N_e (k_B T \ln p + \chi_e + k_B T \ln (N_e/N)), \end{aligned} \quad (13.1)$$

где

$$N \equiv \sum_{g,Z} N_g^Z + N_e = \frac{pV}{k_B T}, \quad (13.2)$$

а

$$\chi = f - k_B T \ln k_B T + k_B T \ln V, \quad f = -k_B T \ln \hat{Z}. \quad (13.3)$$

В (13.1)–(13.3) N , p_g^Z , p_e — полное число частиц в объеме V и парциальные давления соответствующих компонентов, p — полное давление, \hat{Z} — статистическая сумма по внутренним и трансляционным степеням свободы соответствующего компонента. Равновесные концентрации находятся из условия глобального минимума:

$$\left(\frac{\delta \Phi}{\delta N_g^Z} \right)_{p,T} = 0, \quad \left(\frac{\delta \Phi}{\delta N_e} \right)_{p,T} = 0. \quad (13.4)$$

Рассмотрим, например, реакцию «ионизации» кластера:



В этом случае отличны от нуля лишь следующие производные:

$$\frac{\delta N_g^{Z+1}}{\delta N_g^Z} = \frac{\delta N_e}{\delta N_g^Z} = -1. \quad (13.6)$$

Это дает

$$\frac{N_g^Z}{N_g^{Z+1} N_e} = \exp [-(f_g^Z - f_g^{Z+1} - f_e)/k_B T]. \quad (13.7)$$

Здесь индивидуальный отсчет энергий производится от уровней основного состояния *каждого компонента*. Величина W' — работа выхода электрона из металла в пар. Перемножая выражения (13.7) с различными Z , можно получить связь между числом заряженных и нейтральных кластеров:

$$\prod_{k=0}^{Z-1} \frac{N_g^k}{N_g^{k+1} N_e} = \frac{N_g^0}{N_g^Z (N_e)^Z} = \exp [-(f_g^0 - f_g^Z - Z f_e)/k_B T]. \quad (13.8)$$

Рассмотрим теперь другую реакцию — конденсацию атомов, приводящую к росту кластеров:



В этом случае отличны от нуля лишь

$$\frac{\delta N_{g-1}^Z}{\delta N_g^Z} = \frac{\delta N_1^0}{\delta N_g^Z} = -1, \quad (13.10)$$

что дает

$$\frac{N_g^Z}{N_{g-1}^Z N_1^0} = \exp [-(f_g^Z - f_{g-1}^Z - f_1^0)/k_B T]. \quad (13.11)$$

Поступая аналогично выводу (13.8), для нейтральных комплексов получим

$$N_g^0 = (N_1^0)^g \exp [-(f_g^0 - g f_1^0)/k_B T]. \quad (13.12)$$

Учтем, что химический потенциал газа (пара) μ_V определяется выражением [513]

$$\mu_V \equiv \mu_1^0 = k_B T \ln (n_1^0 \lambda_1^3) = f_1^0 + k_B T \ln n_1^0, \quad (13.13)$$

где λ_1 — тепловая длина волны атома, а n_1^0 — концентрация атомов. Это позволяет переписать (13.12) в виде

$$N_g^0 = \exp [-(f_g^0 - g \mu_V)/k_B T]. \quad (13.14)$$

Для простоты предположим, что наличие заряда никак не сказывается на свойствах частицы и вся зависимость f_g^Z от Z определяется электростатической энергией самодействия избыточного заряда. Это справедливо только для больших частиц, когда поверхностная плотность избыточных зарядов оказывается значительно меньше поверхностной плотности собственных электронов. Тогда свободную энергию металлической частицы радиусом R можно представить в виде (см. (5.25))

$$f_g^Z = f_g^0 + ZW' + \frac{(Ze)^2}{2\epsilon R} = f_g^0 + ZW' + \frac{\beta(Ze)^2}{2\epsilon g^{1/3}}, \quad (13.15)$$

$$\beta = \left(\frac{4\pi n_L}{3}\right)^{1/3},$$

где n_L — концентрация атомов в жидкости, ϵ — диэлектрическая проницаемость пара, отсчет энергии принят от $(-W')$, W' — работа выхода электронов из жидкого металла в насыщенный пар при заданной температуре.

Выделим в f_g^0 вклады от трансляционных $f_{g,\text{tr}}^0$ и вращательных степеней свободы $f_{g,\text{rot}}^0$ кластера как целого, не зависящие от Z и логарифмически зависящие от g :

$$f_g^0 = f_{g,\text{tr}}^0 + f_{g,\text{rot}}^0 + E_g^0,$$

$$f_{g,\text{tr}} = k_B T \ln \left(\frac{\lambda_g^3}{a g^{5/2}} \right), \quad f_{g,\text{rot}} = k_B T \ln \left(\frac{\lambda_1^3 n_L}{V} \right),$$

где $\lambda_g = g^{1/2} \lambda_1$ — тепловая длина волны g -атомного кластера, a — геометрический фактор, связанный с моментом инерции кластера и равный 4,76 для шарика. Величина E_g^0 включает в себя кинетическую энергию и энергию взаимодействия атомов в комплексе, которая при больших g определяется, главным образом, колебаниями атомов вблизи положения равновесия и пропорциональна g .

Электрон обладает только поступательными степенями свободы и его статистическая сумма

$$\hat{Z}_e = \exp(-f_e/k_B T) = 2V \lambda_e^{-3} \exp(-W'/k_B T) \equiv n_{\text{es}} V, \quad (13.16)$$

где λ_e — тепловая длина волны электрона, n_{es} — некая характеристическая концентрация электронов, введенная Ричардсоном. Из (13.8), (13.16), (13.13) и (13.14) следует связь между концентрациями заряженных и нейтральных компонентов:

$$n_g^Z = n_g^0 \left(\frac{n_{\text{es}}}{n_e} \right)^Z \exp \left[-\frac{\beta(Ze)^2}{2\epsilon g^{1/3} k_B T} \right]. \quad (13.17)$$

Как будет показано ниже, n_e всегда меньше n_{es} . Поэтому максимальную концентрацию имеют положительно заряженные комплексы с $Z = Z^*$:

$$Z^* = R k_B T \ln \left(\frac{n_{\text{es}}}{n_e} \right), \quad R = \frac{g^{1/3}}{\beta}. \quad (13.18)$$

Заряд Z^* не может быть сколько угодно большим и ограничен условиями кулоновского взрыва. Для реальных условий вблизи линии насыщения щелочных металлов $Z^* \simeq 1$ или 2.

Уравнение (13.17) для смеси идеальных газов является точным и соответствует закону действующих масс. Из него следует, что для расчета состава плазмы достаточно знать свободную энергию комплексов f_g^0 . К сожалению, в настоящее время как экспериментальное, так и теоретическое определение f_g^0 для $g > 3$ вызывает большие трудности. Поэтому простой путь — выразить f_g^0 через макроскопические характеристики дисперсной фазы.

Справедливо ли рассматривать образования из нескольких десятков атомов, как макроскопические?

Квантовомеханические расчеты (см. [77]) строения нейтральных кластеров Li_g , проведенные методом Хартри–Фока, показали, что зона металлической проводимости с блоховскими волнами образуется уже вдоль цепочки, содержащей десять атомов лития. Таким образом можно полагать, что свойства ионного кластера с числом атомов, составляющих несколько десятков, будут близки к металлическим.

В теории нуклеации также считается, что капельки содержащие больше десятка частиц, являются макроскопическими. Такие капельки рассматриваются при описании гетерогенной нуклеации в пересыщенном паре при $p > p_s$. В жидком гелии льдинки Аткинса [1, 521], содержащие 40 атомов гелия, также проявляют себя в различных экспериментальных ситуациях как вполне макроскопические.

Выделим в f_g^0 вклад той части свободной энергии, которая включает в себя кинетическую энергию и энергию взаимодействия атомов в кластере:

$$f_g^0 = E_g^0 + \Delta f_g^0. \quad (13.19)$$

В частности в E_g^0 включена энергия, которая при больших g определяется, главным образом, колебаниями атомов вблизи положений равновесия и пропорциональна g . Что касается Δf_g^0 , то она должна учитывать внешние степени свободы кластера, а также различие в количестве внутренних степеней свободы

в паре и жидкости. В приближении модели «liquid drop model»

$$E_g^0 = \mu_L g + \alpha g^{2/3} + \zeta g^{1/3} + \dots, \quad (13.20)$$

где μ_L — химический потенциал атомов в жидкости. Второе и третье слагаемые можно рассматривать как свободную поверхностную энергию кластера с поправкой на кривизну. На рис. 13.1 приведены значения E_g^0 , полученные в различных работах. Видно, что с хорошей точностью величина $E_g^0/(g\mu_L)$ не зависит от сорта атомов, входящих в комплекс. Этот факт находится в соответствии с выводами Лэнгмюра и Френкеля [479] о связи между энергией сублимации и удельной поверхностной энергии (см. обсуждение (12.40)).

Результаты, приведенные на рис. 13.1, позволяют с некоторыми оговорками экстраполировать формулы капельной модели для описания не только больших кластеров, но и маленьких, состоящих всего из нескольких атомов.

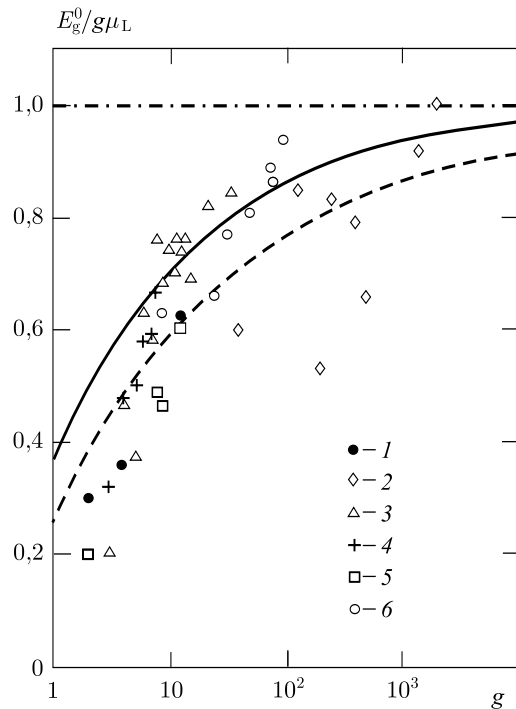


Рис. 13.1. Зависимость $E(g)$ от числа атомов g в кластере. Точки: 1 — Cu [516], 2 — Fe [518], 3 — Li [517, 518], 4 — Li [520], 5 — Li [519]. Сплошная кривая — расчет по (13.20), пунктирная — расчет в [514, 515]

§ 3. Температурный ход состава плазмы

Вернемся к уравнению (13.13), его можно представить в виде

$$n_g^0 = \frac{a}{\lambda_1^3 n_L} g^4 \exp [-(g(\mu_L - \mu_V) + \alpha g^{2/3})/k_B T], \quad (13.21)$$

где мы учли лишь первые два члена разложения E_g^0 по степеням $g^{1/3}$. Это выражение впервые было получено Френкелем. Несмотря на это, его обычно связывают с именами Лоте и Паунда [522], которые ввели дополнительный множитель, так называемый фактор замещения, независимый от g и учитывающий тот факт, что количество внутренних степеней свободы капельки в паре и в жидкости различно. Учет фактора замещения может привести к изменению предэкспоненциального множителя в (13.21) на несколько порядков. К сожалению, в настоящее время нет единого мнения об абсолютной величине этого фактора. К слабо зависящему от g изменению предэкспоненциального множителя может также привести, по-видимому, отличие плотности жидкости в капле от плотности безграничной жидкости. Все это мы предполагаем учесть вводя независимый от g множитель A , значение которого будет определяться наилучшим согласием с экспериментом.

Учитывая, что $\mu_L - \mu_V = -\ln S$, окончательно получаем для концентрации незаряженных кластеров выражение

$$n_g^0 = A' D(T) g^4 \exp [(g k_B T \ln S - \alpha g^{2/3})/k_B T], \quad (13.22)$$

где $D(T) = a n_L^{-1} \lambda_1^{-6}$, $S = p/p_s$, p_s — давление насыщенных паров. Выражение (13.22) с учетом и без учета фактора замещения отличается от «классического» выражения Беккера–Деринга–Френкеля–Зельдовича [523, 524] предэкспоненциальным множителем:

$$n_g^0 = A n_1^0 \exp [(g_1 k_B T \ln S - \alpha g_1^{2/3} - \zeta g_1^{1/3})/k_B T], \quad (13.23)$$

где $g_1 \equiv g - 1$. Выражение (13.23) впервые было предложено Френкелем [479]. Оно определяет равновесную концентрацию капель, возникающих в паре флуктуационным путем, согласно принципу Больцмана. Показатель экспоненты равен работе изотермического образования устойчивой капли в пересыщенном паре. Данная форма записи экспоненты соответствует работе образования идеальной неподвижной капли с плотностью вещества, соответствующей плотности безграничной жидкости. Для реальной системы такие предположения явно недостаточны.

Поэтому естественно оставить коэффициент A свободным. Величина A определяться из условия наилучшего описания уравнения состояния насыщенного пара металла, которое известно из эксперимента.

Теория Лоте–Паунда и выражение (13.22) дают слишком высокие концентрации кластеров, на 15–17 порядков превышающие те, которые дает полуэмпирическое выражение (13.23). На наш взгляд это связано с необходимостью учета отличия свойств жидкости в капельке и безграничной жидкости. В выражении (13.23) возникающие вследствие этого ошибки, по-видимому, частично компенсируются некорректным учетом трансляционных и вращательных статистических сумм. Окончательный выбор между выражениями (13.22) и (13.23) в настоящее время сделать трудно и в дальнейшем мы будем использовать их оба, а численные множители A и A' будут определяться из эксперимента.

Из условия нейтральности плазмы и (13.15) получаем уравнение для определения концентрации электронов:

$$\begin{aligned} n_g^0 &= \sum_{g,Z} Z n_g^Z = \sum_{Z=-\infty}^{+\infty} Z \left(\frac{n_{es}}{n_e} \right)^Z B(Z^2) = \\ &= \sum_{Z=0}^{+\infty} Z \left[\left(\frac{n_{es}}{n_e} \right)^Z - \left(\frac{n_e}{n_{es}} \right)^Z \right] B(Z^2), \quad (13.24) \end{aligned}$$

где

$$B(Z^2) = A n_1^0 \exp[g_1 \ln S - [\alpha g_1^{2/3} + \chi g_1^{1/3} + \beta (Ze)^2 / (2\epsilon g_1^{1/3})] / k_B T]. \quad (13.25)$$

Так как $B(Z^2) > 0$, то из (13.24) следует, что n_{es} всегда больше n_e . Этот вывод имеет принципиальное значение для капельной модели металлов.

§ 4. Расчет проводимости кластерной смеси

Для расчетов ионизационного равновесия использовались результаты для работы выхода полученные в предыдущих разделах для жидких металлов. К сожалению, в настоящее время экспериментальные и теоретические данные о работе выхода электронов в пар во всем температурном интервале от T_m до T_c отсутствуют. Поэтому учитывая, что W' должна обращаться в нуль при $T = T_c$ (как и в случае поверхностного натяжения

из-за сближения плотностей фаз), в последующих расчетах мы будем пользоваться зависимостью

$$W'(T) = W(T_m) \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_m} \right)^j \quad (13.26)$$

со значениями $j = 1$ и $1/2$. При такой интерполяции учитывается также и реальное влияние эффектов, которые не были рассмотрены в предыдущих параграфах и которые существенны при температурах близких к T_c . Они обусловлены неидеальностью плазмы паров, в которых находятся комплексы. Речь идет об электрон-атомных взаимодействиях, приводящих к понижению работы выхода: $\Delta W_{ea} = 0,15$ эВ в Cs при $T = 1600$ К [21], и о кулоновских взаимодействиях, рассмотренных Ликальтером [511]. Последние дают $\Delta W_q = 0,4$ эВ.

Дальнейшие рассуждения построены на предположении, что потенциал ионизации кластера $IP(R, T) = W'(T) + e^2/2R(T)$, что в свою очередь приводит к зависящей от температуры равновесной концентрации n_{es} . Предполагается, что объемные характеристики кластера совпадают с характеристиками полубесконечного жидкого металла.

При расчете состава плазмы паров металлов, кроме уравнения электронейтральности (13.24), необходимо привлекать уравнение состояния

$$p = k_B T \sum_{g,Z} n_g^Z, \quad (13.27)$$

$$\rho = M_0 \sum_{g,Z} g n_g^Z, \quad (13.28)$$

В (13.28) ρ — плотность пара, M_0 — масса атома. Для определения равновесных концентраций компонентов плазмы решалась система уравнений (13.24), (13.27) и (13.28) относительно неизвестных A (или A'), n_1^0 , n_e . Фактически A и n_1^0 определялись из эксперимента, а затем n_e вычислялось по (13.24). При $T < 1400$ К вклад кластеров в плотность и давление относительно невелик и предложенный способ вычисления A становится непригодным.

Для небольших кластеров становится существенной зависимость поверхностного натяжения от радиуса комплекса. На рис. 13.2 приведены результаты вычислений величины $g^*(T)$ для Cs, равной числу атомов в «оптимальной» капельке. Фактически $g^*(T)$ определяется положением максимума n_g^Z при фиксированных T и Z . Учет поправки к γ на кривизну поверхности капли увеличивает g^* .

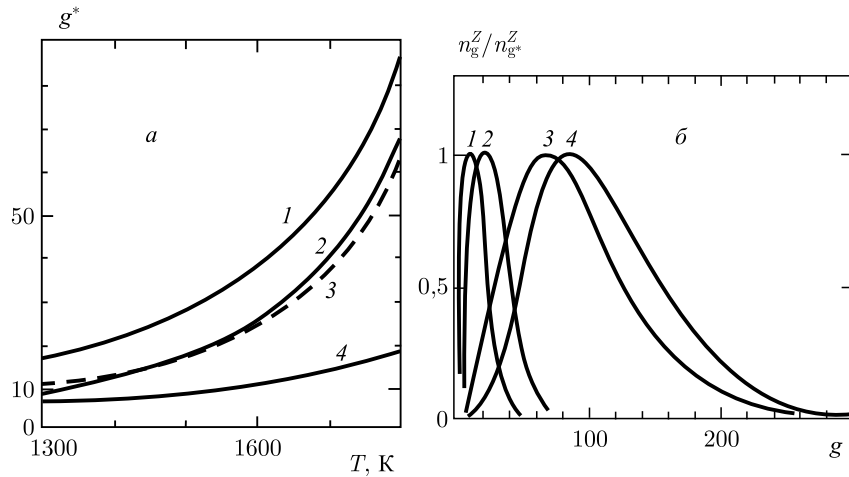


Рис. 13.2. Зависимость $g^*(T)$ для Cs на линии насыщения (с учетом поправки на кривизну к поверхностной энергии: 1 — (13.23), $Z = \pm 1$; 2 — (13.23), $Z = 0$; 4 — (13.22), $Z = \pm 1$; без поправки: 3 — (13.23), $Z = \pm 1$) (а); нормированные распределения n_g^Z для Cs при $T = 1400$ К (1, 2); 1800 К (3, 4): 1 — $Z = 0$, 2 — $Z = \pm 1$, 3 — $Z = 0$, 4 — $Z = \pm 1$ [494, 527] (б)

Концентрация электронов рассчитана для насыщенных паров Na, K, Rb, Cs. В уравнениях (13.24), (13.27), (13.28) пренебрегли ролью одно- и двухатомных ионов и учитывали кластеры с $Z = 0, +1, -1$. Значения константы химического равновесия для n_2^0 взяты из [21]. Необходимые экспериментальные данные по уравнению состояния брались из [526]. На рис. 13.3 приведены результаты вычислений. Показанная на этом же рисунке концентрация n_e для Cs, вычисленная с учетом $j = 1$ в (13.26), лежит значительно выше «экспериментальных» значений n_e , оцененных из данных по электропроводности в [505]. От поправки на кривизну к γ_0 значения n_e зависят слабо, но ее использование улучшает применимость модели, сдвигая максимум распределения кластеров по размерам в сторону больших значений. Концентрация электронов рассчитана как с учетом поступательного и вращательного движения кластеров согласно (13.22), так и в соответствии с (13.23). Множители A и A' оказались зависящими от температуры. Так для Cs при $T = 1400$ К $A = 1,6 \cdot 10^{-15}$, $A' = 5,3 \cdot 10^{-2}$, а при $T = 1800$ К $A = 4,1 \cdot 10^{-21}$, $A' = 3,3 \times 10^{-3}$. Более слабая температурная зависимость множителя A' позволяет рекомендовать «классическое» выражение (13.23) для определения концентрации кластеров. Этому факту не следует придавать слишком большое значение, так как, по-видимому,

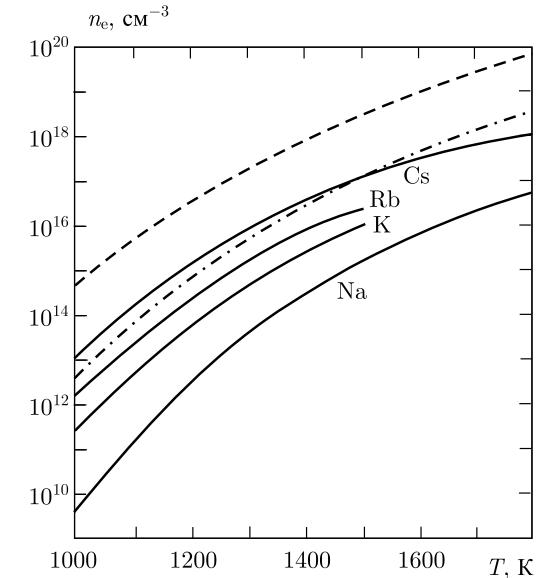


Рис. 13.3. Результаты вычислений $n_e(T)$ насыщенных паров Na, K, Rb, Cs (сплошные линии) по (13.23); $n_{es}(T)$ для Cs (штриховая линия). Принято $j = 1$ в (13.26). Расчет для Cs по (13.22) — штрихпунктирная линия [494, 527]

при выводе (13.23) делается несколько взаимокомпенсирующих неправильных допущений. Попытки устранить только часть из них, как это сделано при выводе выражения (13.22), как мы видим, может привести к ухудшению обоснованности модели. Аналогичные проблемы возникают и в теории конденсации. Подчеркнем, что концентрация электронов в обеих моделях практически совпадают, а различие проявляется лишь в распределении кластеров по размерам.

Применимость капельной модели определяется, главным образом, значениями $g^*(T)$ и полушириной распределения $n_g^Z(T)$. На рис. 13.2б для цезия приведены нормированные распределения комплексов по числу атомов в них. С ростом температуры максимумы n_g^{+1} смещаются в сторону больших g . В соответствии с тем, что $n_{es} \gg n_e$ и $B(Z^2)$ является функцией только Z^2 , концентрация комплексов с $Z = \pm 1$ на несколько порядков выше концентрации остальных заряженных частиц. Максимум распределения n_g^{+1} лежит при $g^* = 20$ ($T = 1200$ К), а полуширина распределения $\Delta g = 35$, поэтому при усреднении с функцией n_g^{+1} основной вклад дают большие комплексы с $g \gg 1$. При $T = 1800$ К, $g^* \simeq 100$.

Число электронов, комплексов и атомов в единице объема должны быть меньше концентрации атомов в докритической области параметров плазмы. Вычисления показывают, что, по крайней мере, до $T = 1400$ К вклад кластеров в давление и плотность плазмы мал, но при $T = 1800$ К большая часть атомов в единице объема заключена в кластерах. Поэтому с ростом температуры плазма становится кластерной. Отличие абсолютных значений $A(T)$ и $A'(T)$ от 1, по-видимому, связано с причинами совершенно различного характера, например, с пренебрежением Δf_g^0 (13.19), с немакроскопичностью кластеров, с отличием плотности вещества в капле от плотности в безграничной жидкости, например, самосжатием. Будем рассматривать величину $A(T)$ как полученную из $p - V - T$ данных.

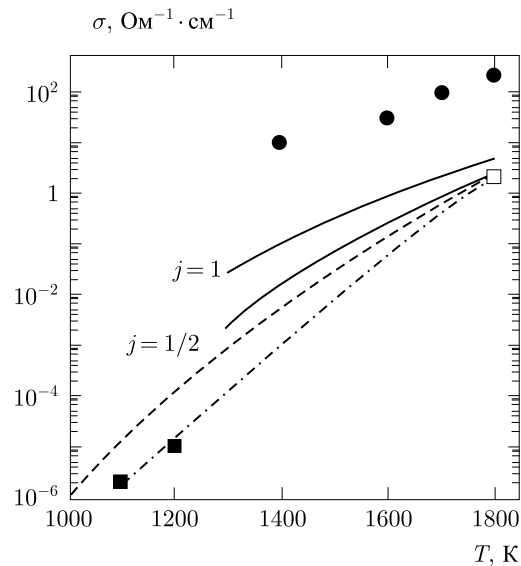


Рис. 13.4. Электропроводность насыщенных паров цезия при значениях $j = 1, 1/2$ в (13.26) — сплошные линии [494, 527]. Экспериментальные значения: (●) — [505], (■) — [506], (□) — [507]. Штриховая линия — расчет Ликальтера [512], штрихпунктирная — Жуховицкого [510]

Для сравнения с экспериментами [505, 507] была рассчитана электропроводность σ плазмы паров цезия вдоль линии насыщения (см. рис. 13.4),

$$\sigma = \frac{4n_e}{3\pi^{1/2}T^{5/2}} \int_0^\infty dE E^{3/2} \left[\nu_g + \frac{\nu_i}{\gamma_E(Z)} \right]^{-1} \exp(-E/T), \quad (13.29)$$

где $\nu_g = \sum_g q_g (2E)^{1/2} n_g^0$ и $\nu_i = 2^{1/2} \pi E^{-3/2} \sum_{g,Z} n_g^Z \ln(Tl_D)$ — частоты столкновений электронов с нейтральными и заряженными частицами, соответственно, $Tl_D^{-2} = 4\pi \sum_{g,Z} Z^2 n_g^Z$, l_D — дебаевская длина экранирования [528]. Фактор Спизера-Хэрма γ_E учитывает межэлектронные столкновения $\gamma_E(1) = 0,582$. Введем среднее сечение и частоту столкновений:

$$\frac{1}{q_g(T)} = \frac{1}{T} \int_0^\infty dE \frac{\exp(-E/T)}{q_g(E)}, \quad (13.30)$$

$$\langle \nu_g \rangle = \frac{3}{4} \sqrt{2\pi T} \sum_g q_g(T) n_g^0.$$

Далее, полагая, что $\langle \nu_g \rangle = \langle \nu_i \rangle$, т. е.

$$\sum_g q_g(T) n_g^0 = q_1(T) n_1^0,$$

для небольшой степени ионизации $\langle \nu_1 \rangle \gg \langle \nu_i \rangle$, проводимость в $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$,

$$\sigma = \frac{2^{2/3} n_e}{3\pi^{1/2} T^{1/2} q_1(T) n_1^0}, \quad (13.31)$$

где q_1 измеряется в см^2 , а T — в кельвинах. Величина $q_1(T)$ слабо зависит от температуры [6], поэтому в расчетах для Cs принималось $q_1 = 1,08 \cdot 10^3 a_0^2$. На рис. 13.4 приведены экспериментальные данные [505, 507] и расчетная зависимость (13.31) $\sigma(T)$ для Cs. Расчетные данные лежат несколько выше чем, видимо, более точные экспериментальные значения [507]. В исследованном интервале температур степень ионизации мала и учет рассеяния на заряженных частицах, как показывают оценки, уменьшает значения $\sigma(T)$ примерно на 20%. Так как значение коэффициента j в выбранной температурной зависимости работы выхода (13.26) может быть иным (на что содержится намек в работе [491]), были проделаны вычисления со значениями $j = 1/2$ в температурной зависимости работы выхода (13.26). Для сравнения на рис. 13.4 приведены расчетные зависимости $\sigma(T)$, выполненные в работах [494, 510, 512, 527]. Наблюдается неплохое согласие вычислений для показателя степени $j = 1/2$ в (13.26), как с экспериментальными данными [506, 507], так и с вычислениями в [510, 512].

Глава 14

**ЭЛЕКТРОНЫ И ПОЗИТРОНЫ В НЕПОЛЯРНЫХ
ЖИДКОСТЯХ****§ 1. Введение**

Тестовая задача кластерной физики — изучение структуры заряженной капельки сжиженного инертного газа и нахождение энергии связи электрона в ней. Но для решения этой задачи требуется предварительно исследовать спектр энергии электронов, инжектированных в жидкость.

Исследование состояния легкой заряженной частицы (электрон, позитрон) в конденсированной среде является предметом множества теоретических и экспериментальных исследований. В слабо поляризуемых жидкостях и плотных газах наблюдается автолокализация частиц [1, 529, 530, 601]. Локализованные состояния термодинамически выгодны, если при локализации свободная энергия системы уменьшается, т. е. если энергия связи частицы в поле флуктуаций атомов превышает работу по созданию этой флуктуации. Этого можно достичь либо при повышении плотности среды, либо при снижении ее температуры. Из-за различий в характере взаимодействия частиц с атомами среды они могут локализоваться либо в пузырьках либо в кластерах атомов.

Взаимодействие электронов с атомами, обладающими большой поляризуемостью, носит характер притяжения, поэтому их локализация в плотных газах возможна на флуктуациях сгущения — кластерах. Электронные кластеры экспериментально обнаружены в плотном газообразном ксеноне [531, 532]. Взаимодействие позитрона с атомом, вследствие отсутствия обмена, всегда носит характер притяжения. Позитронные кластеры экспериментально обнаружены в плотных газообразных гелии [533, 534] и аргоне [535] на линии насыщения. В книге [1] приводятся оценки температуры кластеризации и «оптимальные» размеры кластеров. Они содержат сотни атомов, плотность которых соответствует жидкому состоянию вещества.

В кластерах, содержащих большое число атомов, «инжектированные» частицы являются почти свободными (исключение представляют лишь кластеры гелия). Энергетический спектр частиц определяется характером рассеяния на атомах и зависит от степени разрежения среды. Поэтому первоочередной задачей является исследование состояния почти свободных электронов и позитронов в безграничных жидкостях. Для этих целей разработана псевдопотенциальная теория рассеяния электронов в неполярных жидкостях [536, 537]. В работах [538–541] она получила дальнейшее развитие.

Хорошо известно, что тепловые электроны или позитроны, инжектированные в хорошо поляризуемые неполярные жидкости, обладают высокой подвижностью, т. е. являются «почти свободными». Обычно, это жидкости, атомы или молекулы которых обладают поляризуемостями $\alpha > 10 a_0^3$. При этом, вследствие поляризации, основной уровень энергии в такой системе понижается. Вводится понятие о «дне зоны проводимости» $V_0 < 0$. Положение дна зоны проводимости и подвижности электронов измерено во многих веществах в зависимости от плотности ρ . При переходе из газа в жидкость, т. е. в ходе сжатия, дно электронной зоны $V_0(\rho)$ проходит через минимум. Положение этого минимума практически совпадает с положением максимума подвижности электрона $\mu(\rho)$. Нахождение зависимости длины рассеяния электрона в среде $L(\rho)$ через нуль впервые было указано в работе [542], а экспериментальное подтверждение было получено в работах [543, 544]. Для сжиженных аргона, криптона и ксенона эта особенность соответствует концентрации атомов $\rho \approx 1,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Описание обоих явлений связываются с прохождением через нуль длины рассеяния электрона на атоме (молекуле) жидкости. Величина L (длина рассеяния) является мерой взаимодействия со средой медленной квантовой частицы, энергия которой весьма близка к дну зоны проводимости. Согласованное описание [536] зависимостей $V_0(\rho)$, $\mu(\rho)$, и $L(\rho)$ от плотности [543–546] позволило приступить к более детальному изучению строения зоны проводимости электрона и позитрона, которая в значительной степени определяется эффективной массой.

Экспериментальная информация о m_{eff} носит косвенный характер [547, 548]. Сильно возбужденный электрон атома жидкости во многом подобен почти свободному электрону. Их эффективные массы весьма близки. И, поскольку энергии связи сильно возбужденных состояний зависят от m_{eff} , то в спектре содержится нужная информация. Она получена для электронов

в твердых инертных газах и, частично, для жидкостей в тройных точках, где значения величин $m_{\text{эфф}}/m \approx 0,3-0,6$. Эффективная масса указывает количественно, насколько, в действительности, свободной является «почти свободная» частица. Решение задачи об эффективной массе связано с выяснением значения первой фазы рассеяния частицы на атоме жидкости. Первая фаза нужна также для расчета сечения рассеяния частицы, а также ее подвижности. Особенно это необходимо для изучения режима при «нулевой длине рассеяния» теплового электрона.

Величины $L(\rho)$, $V_0(\rho)$, $m_{\text{эфф}}$ в инертных жидкостях вычислялись в работах [549–556]. Авторы этих работ начинали с введения в явном виде потенциала взаимодействия электрона с атомом, его модификации в жидкости и рассчитывали сечение рассеяния на нем. Последовательное описание взаимодействия не может начинаться с явного введения потенциала взаимодействия. Это не адекватная процедура, так как известна лишь его поляризационная асимптотика. Взаимодействие корректно описывается лишь фазами рассеяния, в первую очередь нулевой и первой фазами. Предлагаемая псевдопотенциальная теория исходит из того, что явного задания короткодействующей компоненты электрон-атомного потенциала не требуется. Необходимая информация о ней содержится в известных из опыта длине рассеяния на изолированном атоме L_0 и его поляризуемости α . Фазовый сдвиг s -волны, рассеянной короткодействующей компонентой атомного потенциала, остается тем же самым для атома, находящегося в жидкости. Что же касается дальнедействующей поляризационной компоненты, то она перенормируется. Исходными данными для теории являются только следующие величины: длина рассеяния на изолированном атоме, поляризуемость атома, бинарная корреляционная функция жидкости, ее структурный фактор. Ее использование позволило с единых позиций объяснить переход $L(\rho)$ через нуль и максимум $\mu(\rho)$ подвижности электронов в неполярных жидкостях. Псевдопотенциальная теория развивает идеи, заложенные в работе Шпрингетта, Коэна и Джорнтера [557].

§ 2. Определение длины рассеяния частиц в жидкости

Псевдопотенциал s -рассеяния. Среднее поле, с которым взаимодействует электрон в жидкости, представляет собою muffin-tin потенциал. Элемент этого потенциала можно моделировать окружающей каждый атом вигнер-зейтцевской ячейкой

радиусом $\bar{r} = (4\pi\rho/3)^{-1/3}$. Находясь в жидкости, электрон взаимодействует с атомом ячейки, а также с ее окружением. Короткодействующая компонента электрон-атомного потенциала имеет радиус действия r_0 много меньший размера ячейки. Тогда на расстояниях, больших r_0 , взаимодействие с центральным атомом является поляризационным $V_p = -\alpha e^2/2r^4$.

Потенциал окружения создается атомами вне ячейки, находящимися от центра на расстояниях близких к σ , где σ — параметр потенциала Леннард-Джонса, ответственный за межатомное отталкивание. Для плотностей $\bar{r} < \sigma$, потенциал окружения имеет вид

$$V_{\text{out}}(r) = \sum_j f(r) V_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = -\frac{3\alpha e^2}{2\bar{r}^3} f_L \int_0^\infty dr' r'^2 \frac{h(r')}{(r'^2 - r^2)^2}. \quad (14.1)$$

Суммирование проводится по всем окружающим атомам и заменено на интегрирование по непрерывному распределению концентрации атомов в жидкости с парной корреляционной функцией $h(r)$ [558]. Функция $f(r)$ вне ячейки равна лорентц-лорентцевскому фактору локального поля [542]:

$$f_L = (1 + 8\pi\alpha\rho/3)^{-1}. \quad (14.2)$$

Псевдопотенциал ячейки представляет собой сумму электрон-атомного потенциала, обрезанного на границе ячейки, и усредненного потенциала (14.1) окружающих атомов. Рассматривалась задача о длине рассеяния $L(\bar{r})$ для такого потенциала. Для этого было использовано известное выражение для изменения сдвига фазы s -волны, вызванного изменением потенциала [559]:

$$(\tilde{\chi}_0 \chi'_0 - \tilde{\chi}'_0 \chi_0)|_{r=\infty} = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr [V(r) - \tilde{V}(r)] \tilde{\chi}_0 \chi_0, \quad (14.3)$$

где $\chi_0(r)$ и $\tilde{\chi}_0(r)$ — волновые функции с волновым числом $k = 0$ для возмущенного потенциала $V(r)$ и потенциала $\tilde{V}(r)$. Возмущенным потенциалом является псевдопотенциал ячейки:

$$V_{\text{WS}}(r) = v_a(r) + U_{\text{env}}(r) \quad \text{при } r < \bar{r} \quad \text{и } 0 \quad \text{при } r > \bar{r}, \quad (14.4)$$

где $U_{\text{env}}(r)$ — профиль потенциала окружения без не зависящей от координаты поляризационной сдвижки U_0 . Он будет использоваться в следующей главе, посвященной кластерам.

Невозмущенным потенциалом служит потенциал изолированного атома $\tilde{V}(r) = v_a(r)$. Волновые функции нормированы так, что

$$\chi_0(r) = r - L, \quad \tilde{\chi}_0(r) = r - L_0, \quad \text{при } r = \infty, \quad (14.5)$$

где L_0 — длина рассеяния на изолированном атоме, а L — искомая длина рассеяния на псевдопотенциале ячейки. В качестве волновой функции $\tilde{\chi}_0(r)$, использована известная волновая функция для поляризационного потенциала [560]:

$$\tilde{\chi}_0 = rA \sin\left(\sqrt{\frac{\alpha}{a_0}} \frac{1}{r} - \Delta_0\right),$$

$$A = -\sqrt{1 + \frac{L_0^2 a_0}{\alpha}}, \quad \text{ctg } \Delta_0 = L_0 \sqrt{\frac{a_0}{\alpha}}.$$

Здесь Δ_0 представляет собой фазовый сдвиг, обусловленный короткодействующей компонентой потенциала, a_0 — борковский радиус. Нормировочная константа A соответствует асимптотике (14.5). Волновая функция $\chi_0(r)$ описывает рассеяние на изолированной ячейке muffin-tin потенциала. Вне ячейки $r > \bar{r}$ она совпадает со своей асимптотикой (14.5). Внутри ячейки при $r < \bar{r}$ в качестве функции $\chi_0(r)$ использовалась поляризационная волновая функция, гладко сшитая со своей асимптотикой на границе ячейки, $\chi_0(\bar{r}) = \bar{r} - L$. Результат имеет вид

$$L(\rho) \equiv L = \frac{L_c - \bar{r}A(1 - L_c/\bar{r})}{1 - A(1 - L_c/\bar{r})}. \quad (14.6)$$

Здесь L_c — длина рассеяния на поляризационном потенциале, обрезанном на \bar{r} ,

$$L_c^{-1} = \frac{1}{r} + \sqrt{\frac{a_0}{\alpha}} \text{tg} \left[\sqrt{\frac{\alpha}{a_0}} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\bar{r}} \right) \right]. \quad (14.7)$$

Вклад усредненного потенциала окружения ячейки определяется параметром

$$A = \frac{2}{5} \frac{\alpha \bar{r}}{a_0 \sigma^3} f_L \left(I_2 + \frac{9}{14} I_4 \frac{\bar{r}^2}{\sigma^2} \right), \quad (14.8)$$

где $I_2 = 1,6$, $I_4 = 1,8$. Сделанное при вычислениях предположение о малом искажении волновой функции $\chi_0(r)$ внутри ячейки потенциалом окружения $U_{\text{env}}(r)$ требует выполнения неравенства $A \ll 1$. В тройной точке аргона $A = 0,114$.

Другое важное неравенство должно отражать использование предположения о малости доли объема ячейки, в котором преоб-

ладает короткодействующая компонента потенциала. Применимость результатов обеспечивается неравенством $r_0^3 \ll \bar{r}^3$; для r_0 получено выражение

$$r_0^{-1} = \sqrt{\frac{a_0}{\alpha}} \left(\Lambda \pi + \text{arctg} \sqrt{\frac{\alpha}{a_0 L_0^2}} \right), \quad (14.9)$$

где $\Lambda = 1$ при $L_0 < 0$ и $\Lambda = 0$ при $L_0 > 0$. В тройной точке Ar $r_0 = 1,68a_0$ и $r_0^3/\bar{r}^3 = 0,064$. Следующее неравенство,

$$\frac{4}{9} \left(\frac{\bar{r}}{\sigma} \right)^2 \left(\frac{\alpha}{a_0 \sigma^2} \right) \ll 1, \quad (14.10)$$

отражает тот факт, что профиль $U_{\text{env}}(r)$ не реализует связанные состояния.

Зависимость $L(\rho)$ для электрона в жидких Ag, Kг и Хе вычисленная согласно выражениям (14.6), (14.8) обращается в нуль при плотности, которая близка к плотности ρ , соответствующей положению максимума $\mu(\rho)$. Выражение для $L(\rho)$ имеет правильный предел при $\bar{r} \rightarrow \infty$ (малых плотностях), $L(0) \rightarrow L_0$, для этого в (14.8) делается замена¹⁾ $\sigma \rightarrow \bar{r}$.

Взаимодействие позитрона с атомом в своей короткодействующей компоненте сильно отличаются от взаимодействия электрона с атомом. Ввиду отсутствия обмена отталкивание сильно ослаблено. Поэтому длина рассеяния позитрона L_0 на изолированных атомах Ag, Kг и Хе отрицательна и велика по абсолют-

Таблица 14.1. Исходные данные для вычисления фаз рассеяния для электрона (позитрона). Величины k^* выделены из результатов [561, 562]

	$\alpha [a_0^3]$	$L_0 [a_0]$	$\sigma [a_0]$	$k^* [a_0]$	$r_0 [a_0]$	$r_0 [a_0]$
Ne	2,66	+0,20(−0,73)	5,25	0,271(?)	?(0,85)	1,65(0,94)
Ag	11,1	−0,43(−4,00)	6,50	0,315(?)	?(1,35)	2,36(1,50)
Xe	27,1	−5,9(?)	7,66	0,327(?)	2,15(?)	3,10(?)

ной величине (см. табл. 14.1). Ее величина дает необходимую информацию о короткодействующей компоненте взаимодействия. И для псевдопотенциальной теории этого достаточно.

¹⁾ Следует отметить, что при такой формальной замене все величины, зависящие от плотности жидкости, испытывают скачок. В дальнейшем, на соответствующих рисунках, где приводятся плотностные зависимости, скачки искусственно сглаживаются.

Ниже рассчитаны фазы s -рассеяния для электронов и позитронов, вычислена длина рассеяния позитронов, строится псевдопотенциал для фазы p -рассеяния.

§ 3. Фазы s - и p -рассеяния

S -рассеяние. Элементарным рассеивателем медленных электронов и позитронов в жидкости является ячейка Вигнера–Зейтца. Рассеивающий потенциал является короткодействующим и не реализует связанные состояния. Если поляризуемость атома не очень велика, в этом случае фаза рассеяния может быть определена в борновском приближении. Далее, если вклады в фазу рассеяния, обусловленные отдельными компонентами ячеечного потенциала, малы, то они аддитивны:

$$\delta_0(k) = -Lk + \delta_0^{(p)}(k) + \delta_0^{(n)}(k), \quad (14.11)$$

где $\delta_0^{(p)}(k)$, $\delta_0^{(n)}(k)$ сдвиги фазы обусловленные поляризационной компонентой потенциала «собственного» атома в ячейке и потенциала от окружающих атомов, соответственно. Заметим, что произведение Lk , введенное в (14.11), отдельно, конечно, в борновском приближении вычислено быть не может. Приближение, в котором оно вычислено [536, 537], соответствует известному в теории рассеяния приближению «эффективного радиуса». Оно справедливо при соблюдении неравенства (14.10). Фазовый сдвиг $\delta_0^{(p)}(k)$ может быть найден в борновском приближении:

$$\delta_0^{(p)}(k) = \frac{\alpha k^2}{a_0} \int_{x_0}^{\bar{x}} \frac{dy}{y^4} [\sin(y - x_0) \sin y] - \frac{\alpha k}{2r_0 a_0} \left(1 - \frac{r_0}{\bar{r}}\right)^2, \quad (14.12)$$

где $\bar{x} = k\bar{r}$, $x_0 = kr_0$. В одну из функций свободного движения введен фазовый сдвиг рассеяния на псевдопотенциальном коре. Второе слагаемое в (14.12) вычитает из первого вклад в фазу рассеяния частицы на поляризационном потенциале, пропорциональный первой степени k , т. е. вклад в длину рассеяния. Она уже вычислена в более высоком приближении (теории эффективного радиуса) и введена отдельным членом в (14.11). Вычитание в (14.12) проводится, чтобы не быть учтенным дважды, да еще и в более грубом приближении.

Полагая, что потенциальный профиль от окружающих атомов $U_{\text{env}}(r)$ не реализует связанных состояний для частицы, для

нахождения сдвига $\delta_0^{(n)}(k)$ возможно также использовать простое борновское приближение при $k\bar{r} \ll 1$:

$$\delta_0^{(n)}(k) = -\frac{\pi m}{\hbar^2} \int_0^{\bar{r}} dr r U_{\text{env}}(r) J_{1/2}^2(kr). \quad (14.13)$$

При больших k в (14.12) и (14.13) проводилось численное интегрирование. При условии $\bar{x} \ll 1$ эти выражения могут быть записаны приближенно в аналитическом виде:

$$\begin{aligned} \delta_0^{(p)}(k) &\simeq -\frac{\alpha \bar{r} k^3}{3a_0} \left[1 - 2\frac{r_0}{\bar{r}} \ln\left(\frac{\bar{r}}{r_0 e^{1/4}}\right) - 1,5\left(\frac{r_0}{\bar{r}}\right)^2 \right], \\ \delta_0^{(n)}(k) &\simeq -\frac{2\alpha \bar{r} k^3}{21a_0} \left(\frac{\bar{r}}{\sigma}\right)^3 f_L \left[I_2 + \frac{7}{10} I_4 \left(\frac{\bar{r}}{\sigma}\right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (14.14)$$

При малых k в разреженных газах роль поляризации очень велика и присутствуют члены $\sim k^2$. В плотной среде хвосты поляризационных потенциалов перекрываются, и член $\sim k^2$ зануляется. Соотношение между первым и вторым членами разложения $\delta_0^{(p)}(k)$ по степеням k сильно отличается при разных плотностях, поскольку от ρ сильно зависит длина рассеяния L . Если $k\bar{r}$ сопоставимо с единицей, то вычисления $\delta_0^{(p)}(k)$ проводится численным интегрированием.

Аналогичные выражения можно записать для фазы s -рассеяния частицы на уединенном атоме, принимая во внимание отсутствие атомов окружения и по-прежнему используя борновское приближение для вкладов, пропорциональных k^2 и более высоких:

$$\begin{aligned} \delta_0(k) &= -L_0 k + \delta_0^{(p)}(k), \\ \delta_0^{(p)}(k) &\approx -\frac{\alpha \bar{r} k^2}{3a_0} \left[1 - 2\frac{x_0}{\pi} \ln\left(\frac{1,36}{x_0}\right) \right]. \end{aligned} \quad (14.15)$$

Последнее выражение в (14.15) как раз и демонстрирует наличие члена $\sim k^2$, подчеркивая роль поляризации при исчезающе малых плотностях, о чем упоминалось выше. Зависимость $\delta_0(k)$ рассеяния на атоме должна являться тем «пределом», к которому стремится зависимость $\delta_0(k)$ рассеяния частицы в среде по мере ее разрежения. Фазовые сдвиги s - и p -волн рассеяния необходимы для определения сечения рассеяния, энергий основного состояния и эффективных масс.

Для расчета фаз $\delta_0(k)$ электронов и позитронов в средах нужны данные по эффективной длине рассеяния частиц $L(\rho)$. Для этого использовался набор рассчитанных величин L .

Зависимость $L(\rho)$ для электрона и позитрона в Ne и Ar представлена на рис. 14.1. Длина рассеяния электрона на атоме Ar отрицательна, и поляризуемость сравнительно велика. Поэтому

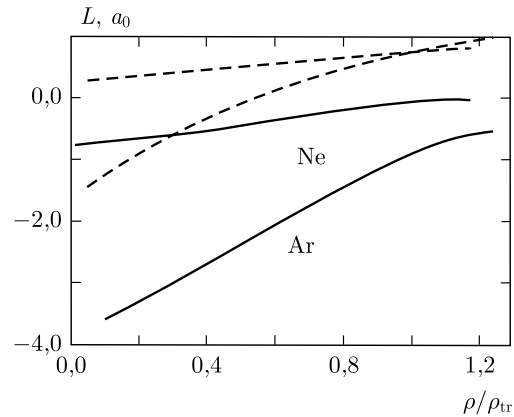


Рис. 14.1. Расчетные зависимости длин рассеяния электрона (пунктир) и позитрона (сплошная линия) от плотности неона и аргона [538, 540]. $\rho_{тр}$ — плотность в тройной точке

по мере уплотнения аргона, как в более поляризуемой жидкости чем Ne, длина рассеяния электрона меняет знак, что указывает на понижение роли сил притяжения между электроном и атомом среды за счет окружения. Длина рассеяния электрона на атоме Ne положительна, а поляризуемость мала. Поэтому с ростом плотности значение $L(\rho)$ медленно увеличивается от L_0 до значения примерно $1a_0$ для твердого Ne, оставаясь положительной. Несмотря на то, что поляризуемость мала, роль окружающих атомов в рассеянии электрона в твердом Ne значительна. Для позитронов картина изменения $L(\rho)$ качественно аналогична. Однако отсутствие обменного взаимодействия приводит к тому, что для исследуемых веществ значение L_0 велико и отрицательно по знаку, поэтому даже для твердого состояния $L(\rho) < 0$.

Результаты вычислений $\delta_0(k)$ для электрона в Ar приведены на рис. 14.2. В тройной точке сдвиг фазы δ_0 отрицательный, что отражает преобладание сил отталкивания. С уменьшением плотности значение δ_0 уменьшается и становится совсем малым при плотности близкой к $\rho^* = 1,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Это та самая плотность, при которой длина рассеяния обращается в нуль. При меньших плотностях величина δ_0 становится положительной, как это имеет место в газе [538].

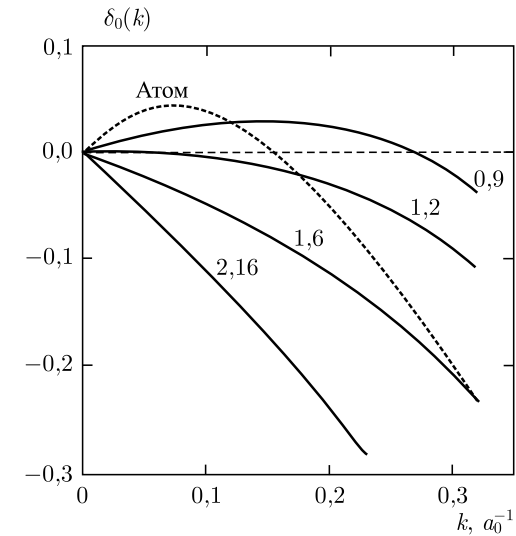


Рис. 14.2. Сдвиг фазы s-волны электрона в Ar: сплошные линии — наши вычисления для $\rho(\times 10^{-22}) = 0,9, 1,2, 1,6, 2,16 \text{ см}^{-3}$ [538]; штриховая линия — расчет для изолированного атома [561]

На рис. 14.3a показаны зависимости фазовых сдвигов s-волны позитрона, рассеянного в неоне. Расчетная кривая, построенная для изолированного атома, неплохо передает при

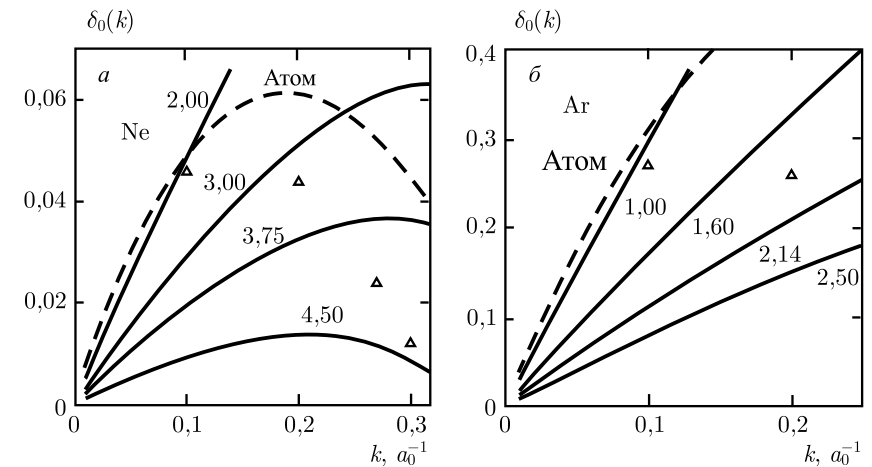


Рис. 14.3. Сдвиг фазы s-волны позитрона в Ne и Ar: сплошные и штриховые линии — вычисления для среды и изолированного атома в [538]; (Δ) — расчет для изолированного атома в [561]

малых k ход $\delta_0(k)$, полученный в результате более сложных расчетов [561]. Заметим, что наш расчет, не содержащий подгонных параметров, тем точнее, чем меньше энергия позитрона $\mathcal{E} = \hbar^2 k^2 / 2m_{\text{eff}}$. Для позитрона даже при $\rho^* = 4,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, что соответствует твердому неону, фазовый сдвиг остается положительным, в то время, как при рассеянии электрона, он с ростом ρ меняет знак и оказывается отрицательным [538]. Следовательно, при интересующих нас энергиях притяжение позитрона к атому превалирует над отталкиванием даже при максимальных плотностях.

На рис. 14.3б представлен график $\delta_0(k)$, построенный для аргона. Эти зависимости аналогичны представленным на рис. 14.3а. Однако фазовые сдвиги оказались велики вследствие больших значений величины L . Поэтому нарушается неравенство $k|L| \ll 1$. Если $k|L|$ сопоставимо с 1, то корректность полученных результатов вызывает сомнения. С расчетами работы [561] наша зависимость для изолированного атома Ag не согласуется уже при $k > 0,1$. Впрочем, этот расчет рассеяния позитрона в Ag вряд ли можно рассматривать как эталонный, поскольку в выборе радиуса действия потенциала в работе [561], существует очень большая неопределенность.

Псевдопотенциал p -рассеяния. Как и при анализе s -рассеяния, исходим из представления о том, что потенциал взаимодействия изолированного атома с электроном или позитроном имеет поляризационную компоненту и неизвестную короткодействующую компоненту. Следуя теории Хуанга [563], псевдопотенциалы s - и p -рассеяния различны.

Фаза p -рассеяния на поляризационной компоненте может быть вычислена в борновском приближении:

$$\delta_1^{(p)}(k) = \frac{\pi\alpha}{2a_0} \int_0^\infty \frac{dr}{r^3} J_{3/2}^2(kr). \quad (14.16)$$

Здесь $J_{3/2}(kr)$ — бесселева функция полуцелого порядка, k — волновое число рассеиваемой частицы. Для малых k

$$\delta_1^{(p)}(k) \approx \frac{\pi\alpha k^2}{15a_0}.$$

Исходя из общей теории рассеяния, фазу рассеяния на псевдопотенциальном коре запишем в виде

$$\delta_1^{(c)}(k) \approx -\frac{(kr_1)^3}{3}. \quad (14.17)$$

Здесь r_1 — радиус кора первой фазы, $kr_1 \ll 1$. Как известно [563], псевдопотенциал для каждой фазы строится независимо, и r_1 может заметно отличаться от r_0 . Величина r_0 (14.9) извлекалась из L_0 , т. е. из хорошо измеряемой величины. Измеряемой и столь же ясно интерпретируемой величины для p -рассеяния нет. Воспользуемся тем, что в результате расчетов рассеяния электрона на изолированном атоме имеется характерная точка зависимости $\delta_1(k)$. Имеется в виду нуль первой фазы, реализующийся при некотором значении волнового числа k^* :

$$\delta_1(k^*) = \delta_1^{(c)}(k^*) + \delta_1^{(p)}(k^*) = 0. \quad (14.18)$$

Если k^* известно, то из (14.16)–(14.18) определяем радиус кора:

$$r_1 = \left(\frac{\pi\alpha}{5a_0 k^*} \right)^{1/3}. \quad (14.19)$$

Из расчетов фаз рассеяния электрона на атоме аргона в работе [561] получено значение $k^* = 0,315 a_0$ (см. табл. 14.1), что приводит к $r_1 = 2,85 a_0$. Значение r_1 превосходит r_0 , как и ожидалось. Эта цифра может быть уточнена, если уравнение (14.18) решать численно, используя (14.16), а также точное выражение [563] для $\delta_1^{(c)}$:

$$\delta_1^{(p)}(k) = \frac{\alpha k^2}{a_0} \int_{x_1}^\infty \frac{dx}{x^2} \left[\frac{\sin(x + k\Delta_1)}{x^2} - \frac{\cos(x + k\Delta_1)}{x} \right]^2, \quad (14.20)$$

$$\delta_1^{(c)}(k) = -\frac{\left(\frac{\sin x_1}{x_1^2} - \frac{\cos x_1}{x_1} \right)}{\left(\frac{\cos x_1}{x_1^2} + \frac{\sin x_1}{x_1} \right)}. \quad (14.21)$$

В выражении (14.20) $k\Delta_1 = x_1 - \text{arctg } x_1$ — сдвиг фазы, заставляющий волновую функцию первой фазы при $r = r_1$, $x_1 = kr_1$. Уточненное значение r_1 для электронного псевдопотенциала в аргоне равно $2,36 a_0$. Для позитрона эти фазы рассеяния на уединенном атоме сопоставлены с результатами Наканиши и Шредера, которые приняты в качестве эталонных. Далее подгонкой расчетной зависимости $\delta_1(k)$ для атома вычислены r_1 для позитрона. Естественно, r_1 больше r_0 (см. табл. 14.1).

Потенциал рассеяния электрона и позитрона в ячейке Вигнера–Зейтца имеет три компоненты: $\delta_1^{(c)}$ — рассеяние на псевдопотенциальном коре радиусом r_1 , $\delta_1^{(p)}$ — поляризационная

компонента, $\delta_1^{(n)}$ — создается окружающей средой. Поскольку значения фаз малы, компоненты δ_1 аддитивны:

$$\delta_1 = \delta_1^{(c)} + \delta_1^{(p)} + \delta_1^{(n)}. \quad (14.22)$$

Выражение для $\delta_1^{(c)}$ дается (14.21). Так как потенциал ячейки не реализует связанные состояния, то фазы $\delta_1^{(p)}$ и $\delta_1^{(n)}$, по примеру (14.12) и (14.13), могут быть вычислены в борновском приближении:

$$\delta_1^{(p)} + \delta_1^{(n)} = \frac{2m}{\hbar^2 k^2} \int_{x_1}^{\bar{x}} dx U(r) J_{3/2}^2(x). \quad (14.23)$$

где $U(r) = -\alpha e^2/2r^4 + U_{\text{env}}(r)$. Это выражение может быть улучшено заменой одной из функций свободного движения на псевдо-функцию свободного движения $\chi_1(r)$, которая обращается в нуль в точке $r = r_1$ и содержит фазовую функцию $\delta_1(r)$:

$$\delta_1^{(p)} + \delta_1^{(n)} = -\frac{2m}{\hbar^2 k^2} \int_{x_1}^{\bar{x}} dx U(r) \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) \times \left[\frac{\sin [x - \delta_1(x)]}{x} - \cos [x - \delta_1(x)] \right]. \quad (14.24)$$

В случае $\bar{x} \ll 1$ мы имеем

$$\delta_1^{(p)} \simeq \frac{\alpha k^3 \bar{r}}{9a_0} \left[1 - \frac{3\bar{y}_1}{2} + \frac{\bar{y}_1^3}{2} - x_1^2 \frac{2\bar{y}_1}{5} \ln \bar{y}_1 - \bar{x}^2 \frac{1 - \bar{y}_1^3}{15} \right], \quad (14.25)$$

$$\delta_1^{(n)} \simeq \frac{2k^3 \alpha \bar{r} \bar{y}^3}{63a_0} f_L \left[I_2 \left(1 - \frac{7}{45} \bar{x}^2 \right) + \frac{7}{10} I_4 \bar{y}^2 \left(1 - \frac{9}{55} \bar{x}^2 \right) \right], \quad (14.26)$$

где $\bar{y}_1 = r_1/\bar{r}$, $\bar{y} = \bar{r}/\sigma$.

В первом приближении в (14.24) можно использовать $\delta_1^{(c)}$ как фазовую функцию, т. е. $\delta_1(x) \simeq \delta_1^{(c)} \simeq -x_1^3/3$.

На рис. 14.4 приведены результаты вычислений фазовых сдвигов p -волны электрона в Ag и Xe. В тройной точке, где поляризация значительно ослаблена, и когда поляризационный потенциал сильно укорочен, рассеяние преимущественно происходит на жестком коре и $\delta_1 < 0$. При меньших плотностях различные компоненты δ_1 почти компенсируют друг друга и фазовый сдвиг становится мал. С уменьшением плотности притяжение продолжает возрастать и δ_1 становится положительной как и в газе. На рис. 14.4 для сравнения с численным инте-

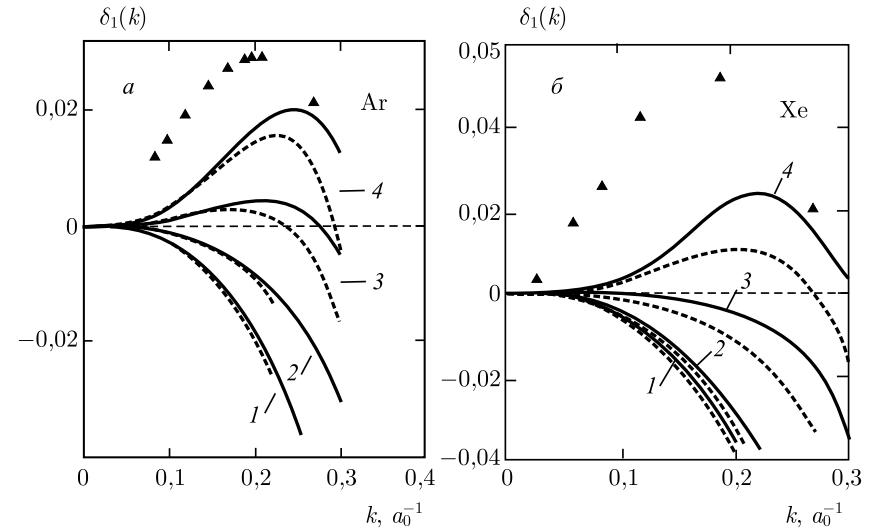


Рис. 14.4. Зависимость сдвига фазы p -волны электрона от его волнового числа в Ag (а) и Xe (б) при различных значениях ρ : сплошные линии — результат численного интегрирования в (14.24), (14.27); штриховые — разложение фазы по малым k (14.25), (14.26); (▲) — расчет для изолированного атома [561, 562]. Значения $\rho (\times 10^{-22})$ для Ag: 1 — 2,16, 2 — 1,20, 3 — 0,80, 4 — 0,60 (см^{-3}); для Xe: 1 — 1,41, 2 — 1,20, 3 — 1,00, 4 — 0,80 (см^{-3})

грированием в (14.24), приведены соответствующие зависимости рассчитанные по аналитическому разложению (14.25) и (14.26). Для Xe это приближение является недостаточным из-за высокой поляризуемости атомов Xe. Способ вычисления должен быть изменен на самосогласованный, и в интеграл (14.24) следует подставить фазовую функцию δ_1 в виде

$$\delta_1 = \delta_1^{(c)} - \frac{2m}{\hbar^2 k^2} \int_{x_1}^{\bar{x}} dy U(y) \left(\frac{\sin y}{y} - \cos y \right) \times \left[\frac{\sin [y - \delta_1(y)]}{y} - \cos [y - \delta_1(y)] \right]. \quad (14.27)$$

Теперь фазу находим численным решением интегрального уравнения (14.27), используя формулы (14.24) и (14.16). «Самосогласованная» величина $r_1 = 3,1 a_0$ становится несколько больше, чем в предыдущих расчетах. На рис. 14.4 результаты самосогласованных вычислений δ_1 сравниваются с расчетами этой же величины при непосредственном интегрировании в (14.24) как

и для Ag. Как и ожидалось самосогласованная коррекция вносит заметные изменения.

Рассеяние позитрона на изолированных атомах не сильно отличаются от рассеяния на чисто поляризационных потенциалах, поскольку радиус r_1 невелик. Однако в среде роль поляризации ослабляется. При малых k в среде достаточно использовать упрощенную запись для фазы:

$$\delta_1 \approx \frac{\alpha k^3 \bar{r}}{9a_0} \left[\left(1 - \frac{3\bar{x}_1}{2} + \frac{\bar{x}_1^3}{2} \right) + \frac{2\bar{y}^3}{7} f_L(I_2 + 0,71\bar{y}^2) - \frac{x_1^3}{3} \right]. \quad (14.28)$$

Из рис. 14.5 видно, как последовательно видоизменяются δ_1 с ростом плотности. Однако уменьшение δ_1 с ростом плотности не приводят к изменению знака сдвига фазы, как это происходит

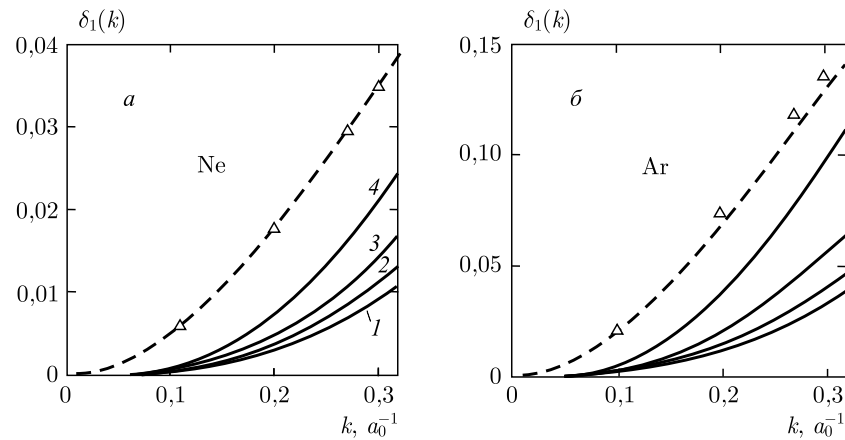


Рис. 14.5. Зависимость сдвига фазы p -волны позитрона от его волнового числа в Ne (а) и Ar (б) (для тех же значений ρ , что и на рис. 14.4): сплошные линии — результат численного интегрирования в (14.24), (14.27); (Δ) — расчет для изолированного атома [540]

для электрона. Так же, как и в случае нулевой фазы, для фазы p -рассеяния притяжение над отталкиванием преобладает даже при плотности твердого неона.

При малых энергиях роль высших фаз незначительна. В первом приближении для d -волны можно пренебречь наличием кора, положив $r_2 = 0$. Тогда $\delta_2 = \alpha k^5 \bar{r}^3 / 675a_0$.

Если фазы рассеяния известны, можно вычислить сечение рассеяния, эффективную массу, энергетический спектр, подвижность электрона и позитрона в среде.

§ 4. Эволюция сечения рассеяния

Эффект Рамзауэра в рассеянии электрона на атомах проявляется в наличии минимума в зависимости сечений рассеяния от энергии. Он реализуется у атомов, обладающих значительной поляризуемостью и обусловлен тем, что с ростом энергии преобладание поляризационного притяжения электрона к атому сменяется преобладанием отталкивания. В неполярных жидкостях, даже сильно поляризуемых, эффект Рамзауэра в рассеянии инжектированного электрона жидкостью отсутствует [542]. Дело в том, что вследствие перекрытия хвостов поляризационных потенциалов притяжение оказывается сильно ослабленным и отталкивание преобладает уже при малых энергиях. Это проявляется в изменении знака длины рассеяния: отрицательная в газе она становится положительной в тройной точке. Несмотря на то, что отсутствие эффекта Рамзауэра было отмечено очень давно, эволюция характера рассеяния электрона в такой среде по мере изменения ее плотности от газа к жидкости была исследована только в работе [539]. Рассчитанные в предыдущих разделах фазы рассеяния электрона в плотном аргоне позволяют это сделать.

Транспортное сечение рассеяния определяется как

$$q_e = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{i=0}^{\infty} (i+1) \sin^2(\delta_i - \delta_{i+1}). \quad (14.29)$$

До энергии порядка 1 эВ δ_2 -фаза рассеяния дает малый вклад. Сдвиги фаз более высоких парциальных волн тем более пренебрежимо малы.

На рис. 14.6 сечения рассеяния электрона в жидком Ag при разных плотностях сравниваются с измеренным сечением на изолированном атоме. В тройной точке ($\rho = 2,16 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$) зависимость сечения от энергии весьма слабая, что является следствием короткодействия рассеивателей. Впервые расчеты сечения в тройной точке были выполнены Лекнером [542]. В работе [567] значения сечения были извлечены из измерений дрейфовой скорости электронов. Эта зависимость $q_e(\mathcal{E})$ также была слабой, но имела неглубокий минимум в диапазоне энергий $\mathcal{E} = 0,03\text{--}0,1$ эВ. По-видимому, этот минимум является результатом погрешности при сложной обработке данных измерений.

Зависимость $q_e(\mathcal{E})$ при $\rho = 1,6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ является почти идентичной тройной точке. Величина $q_e(\mathcal{E})$ становится меньше, так как стала меньше длина рассеяния.

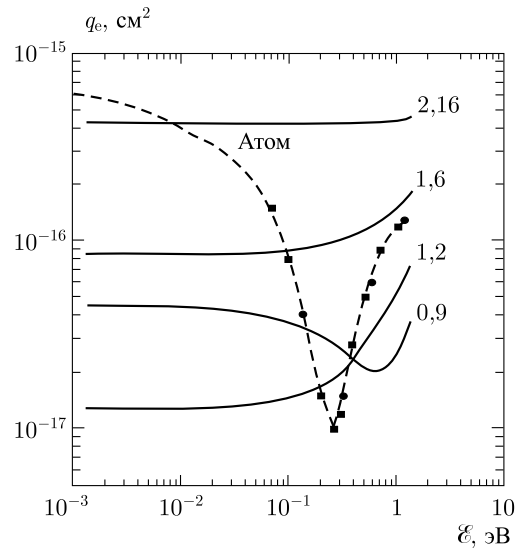


Рис. 14.6. Расчетная зависимость транспортного сечения рассеяния $q_e(\xi)$ электрона в Ag: сплошная линия — расчет по (14.29) для различных значений плотностей (они приведены с множителем в 10^{22} см^{-3}), штриховая линия — экспериментальные данные по сечению рассеяния на уединенном атоме Ag [567]

Если пренебречь флуктуациями длины рассеяния, то сечение рассеяния при низких энергиях электрона и $\rho = \rho^*$ будет обращаться в нуль. Эти флуктуации обусловлены флуктуациями плотности среды [540]. В (14.29) член $(4\pi/k^2)\delta_0^2$ содержит квадрат длины рассеяния и среднее значение квадрата флуктуации $4\pi L^2 + 4\pi\delta L^2$. Величина δL^2 извлекается из измерений максимума подвижности, $\overline{\delta L^2} \approx 0,037 a_0^2$ при плотности $\rho = \rho^*$.

При дальнейшем уменьшении плотности в $\rho = 0,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ зависимость $q_e(\xi)$ демонстрирует наличие эффекта Рамзауэра. При этой плотности длина рассеяния отрицательна, и конкуренция между электрон-атомным притяжением и отталкиванием ясно указывает на существование минимума Рамзауэра. При более низких плотностях теория ограничена применимостью ячеечной модели для разреженной жидкости. Поэтому должно соблюдаться неравенство $\rho \geq 3/4\pi\sigma^3$.

Полученные значения транспортного сечения рассеяния могут быть использованы для подсчета энергообмена между электроном и жидкостью, но не для расчета дрейфовых скоростей [544]. Выражение для дрейфовой скорости содержит структурный фактор жидкости $S(k)$, где $\hbar k$ — передаваемый при

рассеянии импульс. В этом случае требуется использовать дрейфовое сечение рассеяния

$$q_d = 2\pi \int_0^\pi d\theta q_e(\xi, \theta) S\left(2 \sin \frac{\theta}{2} \sqrt{2m\xi}\right) (1 - \cos \theta) \sin \theta. \quad (14.30)$$

При низких энергиях $q_d(\xi) \approx S(0)q_e(\xi)$ и требуется знание структурного фактора $S(0)$.

§ 5. Энергия основного состояния легких заряженных частиц

Основной уровень энергии инжектированной заряженной частицы в среде может лежать выше либо ниже ее вакуумного уровня. Положение дна «зоны проводимости» определяется характером взаимодействия частицы со средой, т. е. ее рассеянием. Рассчитанные в предыдущих разделах фазы рассеяния δ_0 позволяют приступить к определению энергии основного состояния электронов и позитронов в неполярных жидкостях.

Развиваемый метод основан на теории, предложенной Бардиным [564], для описания состояния электрона в ячеечной среде. Впервые он был использован Коэном, Шпрингетом и Джорднером [557]. В их работе в рамках псевдопотенциального приближения предложено аналитическое решение уравнения Шредингера для электрона в жидкости, когда его взаимодействие с атомами среды характеризуется положительной длиной рассеяния. Аналитическое решение задачи об определении энергии основного состояния для режима рассеяния $L < 0$ до сих пор не было известно, и задача решалась численно, как правило, подгонкой электрон-атомного потенциала. Поскольку режим рассеяния $L < 0$ реализуется на опыте, то возможность расчета энергетического спектра частицы в рамках единого аналитического подхода для $L < 0$ и $L > 0$ является весьма актуальной.

Волновые функции состояния квантовой частицы, расположенной вблизи дна зоны проводимости (ему соответствует $k = 0$), записываются в виде функций Блоха:

$$\Psi_k(r) = u_k(\mathbf{r})e^{-ik\mathbf{r}}, \quad (14.31)$$

где $u_k(\mathbf{r})$ периодическая ячеечная часть. В каждой ячейке функция $u_0(\mathbf{r}) \equiv u_{\text{WS}}(\mathbf{r})$ совпадает с функцией основного состояния частицы в ячейке.

От энергии E_0 , которая определяет дно зоны проводимости, отсчитывается энергия почти свободной частицы. В первом приближении

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}}}, \quad (14.32)$$

где тем самым вводится эффективная масса m_{eff} . В литературе принято обозначать E_0 как V_0 . Энергия сродства частицы к среде (или энергия прилипания EA) равна $-V_0$.

Энергия основного состояния заряженной частицы в жидкости определяется как

$$V_0 = U_0 + T_0, \quad U_0 = -\frac{3\alpha e^2}{2\bar{r}^3 \sigma} f_L I_0, \quad I_0 = 1, 2. \quad (14.33)$$

Здесь U_0 — поляризационный сдвиг энергии основного состояния инжектированной заряженной частицы, а

$$T_0 = \left\{ \frac{\hbar^2 q_0^2}{2m}, \quad \text{при } L > 0 \quad \text{и} \quad -\frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m} \quad \text{при } L < 0 \right\}. \quad (14.34)$$

Покажем, как определяется величина T_0 в этих случаях.

В ячейке радиусом \bar{r} основное состояние частицы описывается радиальным волновым уравнением:

$$\frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} + \left[q_0^2 - \frac{2m}{\hbar^2} U(r) \right] \chi(r) = 0, \quad (14.35)$$

$\chi(r) = ru_{\text{WS}}(r)$. Волновая функция основного состояния сферически симметрична относительно центра ячейки и удовлетворяет условию $du_{\text{WS}}/dr = 0$ на ее границе в $r = \bar{r}$. Так как короткодействующая компонента ячеечного потенциала не известна, в псевдопотенциальном приближении при условии малости длины рассеяния L в среде, $(L/\bar{r})^3 \ll 1$, в рамках приближения потенциала нулевого радиуса можно использовать второе граничное условие $u_{\text{WS}}(L) = 0$. В результате, если $L > 0$, то волновая функция

$$u_{\text{WS}}(r) = \frac{\chi(r)}{r} = A \frac{\sin[q_0(r-L)]}{q_0 r}, \quad (14.36)$$

а собственные значения волнового числа являются решениями уравнения

$$\text{tg}[q_0(\bar{r} - L)] = q_0 \bar{r}. \quad (14.37)$$

Это вигнер-зейтцевское решение многократно использовалось в литературе.

Приведенное выше решение непригодно для условий, в которых притяжение преобладает над отталкиванием, т. е. когда $L < 0$. Для этих условий, начиная с работы [557], второе граничное

условие записывалось с использованием некоторой длины рассеяния, которая оценивалась для короткодействующего отталкивания. А поляризационная компонента потенциала усреднялась. Эта процедура, допускающая значительный произвол, давала все-таки значения энергии основного состояния в тройной точке. Однако, прохождение (с изменением плотности среды) энергии основного состояния через минимум не описывала.

Последовательный подход к решению этой задачи был предложен в работе [540], когда длина рассеяния отрицательна и $(|L|/\bar{r})^3 \ll 1$. Для электронов она отрицательна при $\rho < \rho^*$, а для позитронов при любых ρ (см. рис. 14.1). Тогда мы опять можем применить приближение потенциала нулевого радиуса, модернизируя метод, изложенный выше. Существенно, что энергия основного состояния частицы для этого случая отрицательна. Обозначим ее $-\hbar^2 \kappa_0^2 / 2m$. Уравнение Шредингера тогда имеет вид

$$\frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} - \left[\kappa_0^2 + \frac{2m}{\hbar^2} U(r) \right] \chi(r) = 0. \quad (14.38)$$

Если значение L мало, то естественно использовать то же самое приближение потенциала нулевого радиуса, т. е. граничное условие $u_{\text{WS}}(L) = 0$. Решение имеет следующий вид:

$$u_{\text{WS}}(r) = A \frac{\text{sh}[\kappa_0(r-L)]}{\kappa_0 r}. \quad (14.39)$$

Теперь собственное значение κ_0 определяется уравнением

$$\text{th}[\kappa_0 \bar{r} + \Im \delta_0(i\kappa_0)] = \kappa_0 \bar{r}, \quad (14.40)$$

где знак \Im обозначает мнимую часть. Здесь $\delta_0(i\kappa)$ есть аналитическое продолжение функции $\delta_0(k)$, определенной на плоскости комплексных волновых чисел, с действительной оси, где она равна $\delta_0(k)$, на ось чисто мнимых значений $i\kappa$. Если на оси действительных волновых чисел $\delta_0(k) = -Lk + Bk^3$, то

$$\delta_0(i\kappa) = -iL\kappa - iB\kappa^3. \quad (14.41)$$

Полученное решение не удовлетворяет условию $u_{\text{WS}}(0) = 0$. Однако, если область псевдоописания мала, расходимость $u_{\text{WS}}(r)$ в нуле не существенна (она интегрируема). Она не сказывается на нормировке:

$$A^2 = \frac{4}{3(\kappa_0 \bar{r})^3} [\text{sh}[2\kappa_0(\bar{r} - L)] + \text{sh}(2\kappa_0 L) - 2\kappa_0 \bar{r}]^{-1}. \quad (14.42)$$

Из соотношения (14.40) следует, что

$$\frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m} \leq \frac{\hbar^2}{2m\bar{r}^2}. \quad (14.43)$$

Это означает, что электрон не может быть локализован в области одной ячейки. Так и должно быть для почти свободных частиц. При низких плотностях имеет место переход к оптическому приближению Ферми:

$$-\frac{\kappa_0^2}{2} = \frac{3L}{2\bar{r}^3}. \quad (14.44)$$

Такой режим рассеяния определяет энергию так называемого *антисвязанного состояния*, существование которого влияет на сечение рассеяния, но которому трудно дать физическую интерпретацию [569].

Зависимость $V_0(\rho)$ (14.33), вычисленная для электрона в аргоне и ксеноне, сопоставлена на рис. 14.7 *а, б* с результатами измерений. Расчетная кривая получена при использовании измеренной зависимости $L(\rho)$ при плотностях, когда такие результаты есть, и расчетной $L(\rho)$ там, где они отсутствуют. При низких

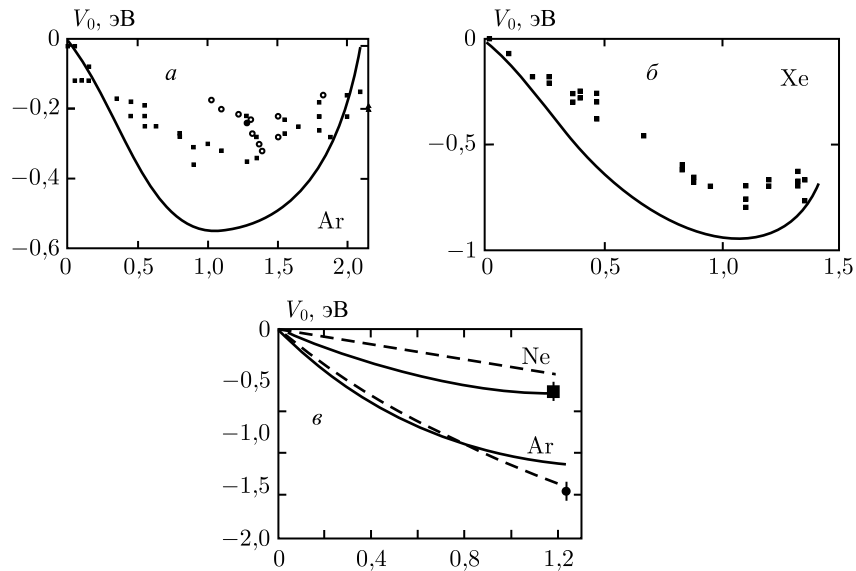


Рис. 14.7. Зависимость энергии дна «зоны проводимости» $V_0(\rho) = U_0(\rho) + T_0(\rho)$: *а* — электрона в Ar, точки — экспериментальные данные [545, 546]; *б* — электрона в Xe, точки — эксперимент [546]; *в* — для позитрона в Ne и Ar, расчет в [538, 540] — сплошные линии, расчет в [570] — штриховые линии, точки — эксперимент [571]

плотностях значения V_0 сшиваются с оптическим приближением. Существует область промежуточных плотностей где ни оптическое, ни ячеечное приближение не пригодны. Теория описывает минимум $V_0(\rho)$, но абсолютные значения в области промежуточных плотностей переоценены (особенно для Ar). Возможным объяснением является тот факт, что предлагаемая теория — теория среднего поля и не учитывает флуктуации плотности флюида.

В сильно коррелированной среде длина рассеяния электрона существенно зависит от плотности. Максимум подвижности электронов, связанный с ослаблением их рассеяния, обусловлен уменьшением средней длины рассеяния до нуля. Наличие отдельных рассеивателей вблизи $\rho = \rho^*$ незаметно для электронов и рассеяние происходит на флуктуациях плотности, содержащих много атомов. Однако в теории среднего поля эти флуктуации не учитываются, что, по-видимому, и является причиной переоценки V_0 для аргона.

Оценим среднеквадратичную флуктуацию потенциального поля для электронов:

$$\overline{\delta U_0^2} = \left(\frac{dU_0}{d\rho}\right)^2 \overline{\delta\rho^2} \approx \left(\frac{U_0}{\rho}\right)^2 \overline{\delta\rho^2}, \quad (14.45)$$

где $\overline{\delta\rho^2}$ — среднеквадратичная флуктуация плотности жидкости. Объем флуктуации неизвестен. Однако, величина $\overline{\delta\rho^2}$ может быть выделена из данных измерений подвижности μ_{\max} , при плотности $\rho = \rho^*$. Величина μ_{\max} определяется флуктуациями длины рассеяния $\overline{\delta L^2}$ [542]. Измерения подвижности [555] электронов в аргоне позволяют оценить $\overline{\delta L^2}$ как $0,11 a_0^2$. С другой стороны, можно написать, что

$$\overline{\delta L^2} = \left(\frac{dL}{d\rho}\right)^2 \overline{\delta\rho^2}. \quad (14.46)$$

Учитывая (14.46), для среднеквадратичной флуктуации среднего поля (14.45) имеем

$$\overline{\delta U_0^2} = \left(\frac{U_0}{\rho}\right)^2 \left(\frac{dL}{d\rho}\right)^{-2} \overline{\delta L^2}, \quad (14.47)$$

что в минимуме зависимости $V_0(\rho)$ дает значение $\sqrt{\overline{\delta U_0^2}} \approx 0,09$ эВ (рис. 14.7 *б*).

Оценим теперь влияние флуктуаций на энергию основного состояния электрона T_0 в ячейке. Зададим концентрацию атомов

во флуктуации в виде распределения Гаусса:

$$F(\rho) = 2\pi\delta\rho^2 \exp[-(\rho^2 - \overline{\rho^2})/\delta\rho^2]. \quad (14.48)$$

Вблизи плотности $\rho = \rho^*$

$$T_0 \approx 2\pi \frac{\hbar^2}{m} \rho L(\rho). \quad (14.49)$$

Учитывая зависимость $L(\rho)$ (рис. 14.1), приближенно можно записать, что

$$T_0 \approx 2\pi \frac{\hbar^2}{m} \rho^* \frac{dL}{d\rho}(\rho - \rho^*). \quad (14.50)$$

Тогда T_0 при $\rho = \rho^*$ равна нулю. Но значение $\overline{T_0(\rho^*)}$ будет конечным. Используя (14.48), усреднение в (14.50) приводит к выражению

$$\overline{T_0(\rho^*)} = 2\pi \frac{\hbar^2}{m} \overline{\delta L^2} \left(\frac{dL}{d\rho^*} \right)^{-1}, \quad (14.51)$$

где $\overline{\delta L^2}$ и $dL/d\rho^*$ оценены из измерений подвижности при $\rho = \rho^*$. Это приводит к существенному значению $\overline{T_0(\rho^*)} \simeq 0,024$ эВ.

Следует заметить, что данный анализ учитывает лишь сферически-симметричные флуктуации. Во всяком случае, приведенные оценки указывают на возможную причину расхождения результатов вычисления с экспериментами (рис. 14.7 б) для режима малой длины рассеяния.

Результаты вычислений $V_0(\rho)$ для позитрона в неоне и аргоне приведены на рис. 14.7 в. При плотностях, соответствующих твердому состоянию, они хорошо согласуются с экспериментальными данными [571]. Во всей области имеется неплохое соответствие с расчетными зависимостями $V_0(\rho)$, полученными в [570]. Авторы этой работы явным образом моделировали потенциал позитрон-атомного взаимодействия на малых расстояниях, вводя некоторые подгоночные параметры.

На основе экспериментальных исследований экситонного спектра поглощения в конденсированном водороде, в работе [572] предложена простая модель для определения дна зоны проводимости электронов V_0 и ширины запрещенной зоны E_g . Оценки E_g хорошо описывают проводимость полупроводникового типа, полученную в ударно-волновых экспериментах. Показано, что электроны в жидком водороде локализуются не в пузырьках водорода, как предполагалось ранее, а образуют отрицательный молекулярный ион $H_2 + e^-$. При этом электрон находится в окружающей димер H_2 сферической полости радиусом примерно 5 нм. Изменения проводимости водорода при не

слишком высоких давлениях связаны с переходом: положительно заряженные кластеры — отрицательно заряженные пузырьки вокруг молекулярных отрицательных ионов. С увеличением давления и плотности происходит молекулярная диссоциация и электронная локализация на атомах становится более предпочтительной с образованием вокруг атомарного отрицательного иона $H + e^-$ полости меньшего размера. При высоких концентрациях атомов вероятность туннелирования электронов от атома к атому становится близкой к единице, энергетические уровни вырождаются в зоны и проводимость среды уже соответствует квазисвободным электронам (теряет активационный характер). Этот механизм может играть важную роль в области параметров, соответствующих металлизации водорода.

§ 6. Эффективная масса электронов и позитронов

Эксперименты указывают, что эффективная масса электронов в сжиженных инертных газах $m_{\text{eff}} \lesssim 0,5 m$ [573, 574].

В литературе известны два метода расчета m_{eff} в плотной среде [564–566]. Оба метода разрабатывали теорию возмущения при малых энергиях частицы. Однако один из них разлагает волновую функцию электрона по набору ячеечных (вигнер-зейтцевских) волновых функций, в результате чего возникает формула Бардина. Второй — использует разложение волновой функции позитрона по плоским волнам.

Из измерений экситонных спектров в твердых и жидких Ag и Xe для электронов следует, что $m_{\text{eff}}/m < 1$ (см., например, [574]). В пределе $\rho \rightarrow 0$ очевидно, что $m_{\text{eff}}/m \rightarrow 1$. Однако в диапазоне $0 < \rho < \rho_{\text{tr}}$ (ρ_{tr} — концентрация атомов в тройной точке) имеется характеристическая плотность ρ^* , для которой длина рассеяния электрона близка к нулю, что указывает на своеобразную «прозрачность» среды для электронов. По-видимому при этой плотности и величина m_{eff}/m также стремится к 1. В рамках псевдопотенциального приближения аналитический подход к определению энергии основного состояния для режима $L < < 0$, развитый в предыдущем параграфе, позволяет построить зависимость $m_{\text{eff}}(\rho)/m$ для электронов и позитронов в широком интервале плотностей.

Эффективная масса почти свободного электрона вычислена в [538, 540] по формуле Бардина [564, 568], полученной в теории возмущения по степеням $(k/q_0)^2$. Теория применима при условии

малости кинетической энергии частицы по сравнению с энергией основного состояния частицы в ячейке:

$$\frac{m}{m_{\text{eff}}} = u_{\text{WS}}^2(\bar{r}) \left[\frac{d[\ln \chi_1(\bar{r})]}{d[\ln \bar{r}]} - 1 \right], \quad (14.52)$$

где $\chi_1(r)$ — радиальная волновая функция p -состояния, $\chi_1(\bar{r})$ — ее значение на границе ячейки. Для $L > 0$, выражение (14.52) было использовано в работе [555]. Получено, что

$$\frac{d[\ln \chi_1(\bar{r})]}{d[\ln \bar{r}]} = \frac{(q_0 \bar{r})^2 \operatorname{tg}(q_0 \bar{r} + \delta_1)}{\operatorname{tg}(q_0 \bar{r} + \delta_1) - q_0 \bar{r}} - 1, \quad (14.53)$$

где $\delta_1 \equiv \delta_1(q_0)$ — сдвиг фазы p -волны.

Используя результаты предыдущего раздела, опишем случай $L < 0$, когда энергия основного состояния частицы равна $-\hbar^2 \kappa_0^2 / 2m$. В приближении потенциала нулевого радиуса, $\chi_1(r)$ есть решение уравнения

$$\frac{d^2 \chi_1}{dr^2} + \left(\frac{2}{r^2} - \kappa_0^2 \right) \chi_1 = 0. \quad (14.54)$$

Полагая, что фаза δ_1 «набирается» на расстояниях меньших \bar{r} , решение (14.54) имеет вид

$$\chi_1 = \frac{\operatorname{sh}[\kappa_0 r + \Im \delta_1(i \kappa_0)]}{\kappa_0 r} - \operatorname{ch}[\kappa_0 r + \Im \delta_1(i \kappa_0)]. \quad (14.55)$$

Далее подставляем (14.39) и (14.55) в (14.52), получаем

$$\frac{d[\ln \chi_1(\bar{r})]}{d[\ln \bar{r}]} = - \frac{(\kappa_0 \bar{r})^2 \operatorname{th}[\kappa_0 \bar{r} + \Im \delta_1(i \kappa_0)]}{\operatorname{th}[\kappa_0 \bar{r} + \Im \delta_1(i \kappa_0)] - \kappa_0 \bar{r}} - 1. \quad (14.56)$$

Обсудим зависимость величины m_{eff}/m от плотности жидкости для электронов. Вблизи тройной точки, где преобладает отталкивание над притяжением и $L > 0$, m_{eff}/m меньше единицы. При некоторой плотности ρ^* величина $L = 0$. Это соответствует максимуму электронной подвижности. Ясно, что при этой плотности электрон является почти свободным и величина m_{eff}/m должна быть близка к 1. Используя (14.52), (14.36), (14.53) и (14.52), (14.39), (14.56), для малых значений $q_0 \bar{r}$, $\kappa_0 \bar{r} \ll 1$, мы получаем следующие аналитические выражения вблизи $\bar{r}^* = (4\pi\rho^*/3)^{1/3}$:

$$\left(\frac{m_{\text{eff}}}{m} \right)_{\bar{r}=\bar{r}^*-\mathcal{E}} \simeq 1 - \frac{9\delta_1(q_0)}{(q_0 \bar{r}^*)^3}, \quad (14.57)$$

$$\left(\frac{m_{\text{eff}}}{m} \right)_{\bar{r}=\bar{r}^*+\mathcal{E}} \simeq 1 + \frac{9\Im \delta_1(i \kappa_0)}{(\kappa_0 \bar{r}^*)^3}, \quad (14.58)$$

где $\mathcal{E} \rightarrow 0$. В случае $\bar{r} = \bar{r}^*$ выражение для производной имеет вид

$$\frac{d}{d\bar{r}} \left(\frac{m_{\text{eff}}}{m} \right)_{\bar{r}^*} \simeq - \frac{3}{2\bar{r}^*} \frac{dL}{d\bar{r}^*} - 9 \frac{d}{d\bar{r}^*} \left[\frac{\delta_1(q_0)}{(q_0 \bar{r}^*)^3} \right]. \quad (14.59)$$

Она положительна, так как $dL/d\bar{r}^* < 0$. Далее, m_{eff}/m растет с ростом плотности и превышает единицу. При малых плотностях m_{ef}/m проходит через максимум и стремится к единице в разреженном газе. Однако в этой области плотностей ячеечная модель неприменима. Некоторые расчетные зависимости [538, 540] нормированной эффективной массы электрона и позитрона m_{eff}/m от плотности среды приведены на рис. 14.8.

Прямые вычисления подтверждают наличие для электронов особенностей, обнаруженных при качественном анализе. В ксеноне величина m_{eff}/m проходит через 1 при плотности несколько меньшей чем ρ^* . По-видимому сдвиг фазы p -рассеяния вычислен для ксенона не так хорошо, как для аргона, хотя для этого и использовалась самосогласованная процедура.

Как аргументировалось выше, приведенная эффективная масса m_{eff}/m может как превышать 1, так и быть меньше ее. Если во взаимодействии преобладает притяжение, то $m_{\text{eff}}/m \gg 1$. В противоположном случае $m_{\text{eff}}/m < 1$. Действительно эффективная масса позитрона в жидком натрии, измеренная в работе [575], равна $(1,9 \pm 0,4)m$, а вычисленная для твердого алюминия равна $1,1 m$ [566]. Результаты вычислений m_{eff}/m для позитрона в Ne и Ar приведены на рис. 14.8 б¹⁾.

В соответствии со сказанным выше значения m_{eff}/m в неоне и аргоне превышают 1. В газе они имеют правильный газовый предел, хотя, конечно, используемый метод расчета справедлив лишь в плотной среде, в которой флуктуации плотности еще не возмущают сильно ячеечную структуру. При малых ρ данный расчет является интерполяционным.

Эффективная масса электрона в аргоне проходит при изменении плотности через единицу примерно там, где его длина рассеяния меняет знак. В твердом аргоне эффективная масса близка к измеренной: $m_{\text{eff}}/m \simeq 0,28$ для широкого диапазона плотностей [547]; 0,48 [574], 0,55 [576], 0,65 [577] для твердого состояния; 0,55 в точке плавления [578]. Для сравнения $m_{\text{eff}}/m \simeq 0,2$ в твердом водороде [579].

В жидкостях благородных газов для позитрона измерения m_{ef} отсутствуют. Однако мы можем оценить m_{eff} по измеренной

¹⁾ Некоторые рассчитанные значения m_{eff} приведены также в табл. 15.1.

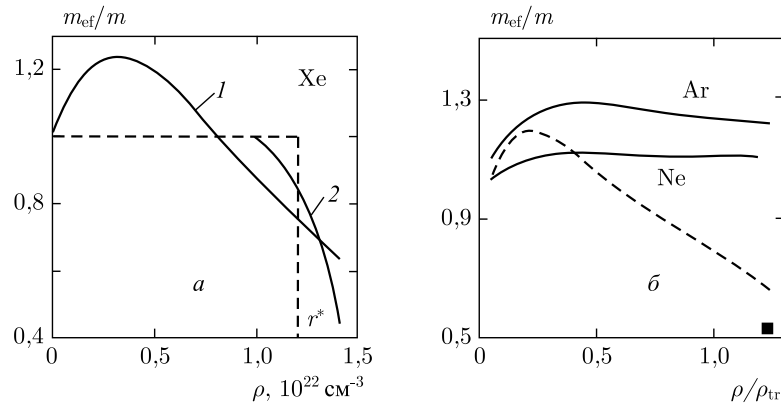


Рис. 14.8. Расчет приведенной эффективной массы [538, 540]: *a* — электрона в Хе (кривая 1), зависимость, полученная из измерений в [547, 548] (кривая 2); *б* — позитрона в Ne и Ar (сплошные линии) и электрона в Ar (штриховая линия), ■ — эксперимент для электрона в твердом Ar [576]

энергии связи атома позитрония в жидком Ar, $E_b = 2,5$ эВ [580]. По аналогии с атомом водорода энергия связи атома позитрония равна

$$E_b = \frac{Ry}{\epsilon^2} \frac{m^*}{m}, \quad m^* = \frac{m_{\text{eff}} m_{\text{eff}}^-}{m_{\text{eff}} + m_{\text{eff}}^-} \quad (14.60)$$

где m^* — приведенная эффективная масса атома позитрония, m_{eff} и m_{eff}^- — эффективные массы позитрона и электрона в среде с диэлектрической постоянной ϵ . В твердом аргоне $\epsilon^{-2} = 0,36$. Используя измеренную величину $m_{\text{eff}}^- = 0,53$ [576] и вычисленное значение $m_{\text{eff}} = 1,3$, мы получим $E_b = 1,85$ эВ (против 2,5 эВ).

Глава 15

ЭЛЕКТРОНЫ И ПОЗИТРОНЫ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРАХ

§ 1. Введение

Кластеры и тонкие пленки благородных газов являются сравнительно простыми объектами теоретических исследований. Короткодействующий характер межатомного взаимодействия позволяет успешно моделировать подобные системы [464, 581–589]. Размерные эффекты, наблюдаемые в экспериментах [464] и [590–593], имеют много общего с явлениями, обнаруженными в металлических кластерах и тонких пленках. Одной из актуальных задач, которой уделяется пристальное внимание является определение энергии связи электрона в диэлектрических кластерах [594–600].

В гелии, поляризуемость атомов которого мала, инжектированные электроны захватываются только пузырьками [530, 601–604]. Сравнительно недавно электронные пузырьки были обнаружены даже в микрокапельках гелия [605]. Взаимодействие же позитрона с атомом, вследствие отсутствия обменного взаимодействия, всегда носит характер притяжения. В работе [606] установлена возможность прилипания позитронов к атомам металлов. Позитронные кластеры экспериментально обнаружены во всех плотных инертных газах [535, 607].

Атомы благородных газов (Ar, Kr, Xe) не способны захватывать электроны, так как имеют заполненные электронные оболочки. С другой стороны они обладают большой поляризуемостью, что способствует возрастанию роли притягивающего поляризационного взаимодействия по мере роста кластера от димера до массивного конденсата, в котором, как хорошо известно (см. предыдущую главу), энергия связи избыточного электрона или позитрона принимает положительные значения. Энергия прилипания определяется конкуренцией кинетической энергии частицы и поляризационной энергии кластера. Вследствие этого логично ввести понятие «критического» размера кластера,

для которого энергия связи заряженной частицы близка к нулю. Масс-спектрометрические измерения позволили обнаружить кластеры ксенона, содержащие всего около десятка атомов, заряженных одним электроном [608]. Они имеют значительное время жизни и названы «критическими» кластерами. Такое название, как уже сказано, связывается с чрезвычайно малой энергией связи в них электрона.

Если размеры кластера имеют атомарный масштаб, энергию связи принято определять численными методами. В противоположном случае больших кластеров, энергия связи определяется по энергии основного состояния в протяженном конденсированном веществе с учетом первых размерных поправок, обусловленных кривизной поверхности [600]. Среди разнообразных теоретических подходов выделим два, предложенных в работах [595, 600] и [598], хорошо описывающих измерения, сделанные в работе [608]. В первом из них аналитическая теория построена в приближении эффективной среды, а во втором расчеты велись методом молекулярной динамики с учетом атомной структуры.

При локализации электрона или позитрона свободная энергия ΔF системы, состоящей из жидкости (или пара) и электрона/позитрона, уменьшается на величину, равную энергии связи частицы E_b в флуктуации, и возрастает на величину ΔF_N , равную работе, которую необходимо затратить на создание данной флуктуации (кластера или пузырька):

$$\Delta F = -E_b + \Delta F_N. \quad (15.1)$$

В общем случае нахождение минимума свободной энергии является непростой задачей. Это связано с тем, что энергия связи частицы в флуктуации E_b должна определяться из решения уравнения Шредингера с потенциалом, зависящим от распределения плотности атомов. В то же время эта зависимость находится из условия минимума ΔF , которое, в свою очередь, определяется величиной E_b . С другой стороны, самосогласованное решение также затруднительно, поскольку аналитическое решение уравнения Шредингера для произвольного потенциала отсутствует. Поэтому обычно используются простые модели или приближенные методы [595, 600].

Для диэлектрических кластеров радиусом R энергия связи частицы E_b , по определению, равна работе по перемещению точечного заряда из центра кластера на бесконечность. В обзо-

ре [600] обсуждается следующее выражение:

$$E_b = E_b^0 - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff}} R^2}, \quad (15.2)$$

где E_b^0 — «классическая» энергия связи с учетом поправки Борна [609],

$$E_b^0 = -V_0 - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{e^2}{2R}, \quad (15.3)$$

$V_0 < 0$ — энергия основного состояния электрона в диэлектрике (Ar, Kr, Xe) с проницаемостью ε , $R = N^{1/3} \bar{r}$ — радиус диэлектрического шарика, состоящего из N атомов, \bar{r} — среднее расстояние между атомами однородной плотности $\bar{\rho} = (4\pi \bar{r}^3/3)^{-1}$. Последним слагаемым в (15.2) является кинетическая энергия частицы. Однако введение эффективной массы является некорректной процедурой, так как в этом случае последний член в правой части (15.2) должен выглядеть как $\hbar^2 k^2/2m_{\text{eff}}$, а текущее волновое число k квазисвободной частицы определяется не размером системы, а тепловым возбуждением. Более того, плотность атомов в заряженном кластере зависит от его размера, а энергетический спектр локализованной частицы весьма чувствителен к плотности атомов. С позиций теории рассеяния легкой частицы в среде эта асимптотика видоизменяется.

В данной главе излагается последовательная процедура нахождения размерной зависимости энергии связи заряженных легких частиц в сферических диэлектрических кластерах. Рассматриваются вещества, кластеры которых для инжескированной частицы реализуют потенциальную яму. Состояния связанной частицы квантованы. Тепловое возбуждение мало, и частица находится в основном состоянии, при описании которого используются представления о ее рассеянии в среде (длина рассеяния L). Для энергии связи построена теория возмущения по малым параметрам \bar{r}/R и L/\bar{r} . Показано, что поправка, пропорциональная L/\bar{r} к кинетической энергии электрона/позитрона значительна и составляет 40%. В серии работ [610–615] энергия связи с хорошей точностью была определена для больших и очень маленьких кластеров.

Ниже изложена теория функционала плотности для конечной классической системы — сферического кластера — капельки. Как следствие механического равновесия, выявлено размерное сжатие и растяжение кластеров. Энергии связи электрона и позитрона, а также критические размеры упругих кластеров вычислены в результате решения одночастичного уравнения Шредингера

в псевдопотенциальном приближении. Подход, разработанный для нейтральных металлических кластеров [115, 116, 133], позволил учесть влияние самосжатия на электронный потенциал ионизации только в слагаемых, пропорциональных $1/R$, и не выше. Для диэлектрических кластеров этот подход оказался более прогрессивным, и задача решается аналитически во втором порядке разложения по обратным радиусам.

§ 2. Теория функционала плотности

Рассмотрим кластер атомов в классическом плотном паре при температуре T с химическим потенциалом μ в объеме \mathcal{V} . Свободная энергия F системы кластер–пар является функционалом неоднородной атомной концентрации $\rho(r, R)$ [616, 617]. В рамках градиентного приближения свободная энергия нейтрального кластера может быть написана в виде

$$F[\rho] = \int d\mathbf{r} [f + g(\nabla\rho)^2], \quad (15.4)$$

где $f \equiv f[\rho(\mathbf{r}, R)]$ — объемная плотность свободной энергии квазиоднородной системы, $g \equiv g[\rho(\mathbf{r}, R)]$ — функциональный коэффициент, соответствующий первому члену градиентного ряда.

Свободная энергия заряженного кластера находится минимизацией функционала,

$$\Omega_{\mathcal{V}}[\rho, \Psi] = F[\rho] - \mu \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r} |\nabla\Psi|^2 + \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |\Psi(\mathbf{r}')|^2 v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'), \quad (15.5)$$

по вариациям неоднородной концентрации атомов $\rho(\mathbf{r})$ и волновой функции $\Psi(\mathbf{r})$ электрона/позитрона при соблюдении условий

$$\int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r})|^2 = 1, \quad \text{и} \quad \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N_t \gg 1. \quad (15.6)$$

Здесь $v(\mathbf{r})$ — электрон/позитрон-атомный потенциал (размерности энергии), N_t — общее число атомов в объеме \mathcal{V} .

Варьируя $\Omega_{\mathcal{V}}[\rho, \Psi]$ по $\Psi(\mathbf{r})$, получим уравнение Шредингера для нахождения волновых функций $\Psi(\mathbf{r})$ и спектра:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (15.7)$$

где

$$V(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \quad (15.8)$$

является средним потенциальным полем, обусловленным взаимодействием заряженной частицы с атомами. Для заданного профиля атомной концентрации $\rho(r, R)$ следует искать основное состояние в уравнении (15.7). Обозначим энергию частицы в равновесном состоянии как $E[\rho]$.

Варьируя $\Omega_{\mathcal{V}}[\rho, \Psi]$ по ρ , получим уравнение Эйлера–Лагранжа:

$$\mu(r, R) = \frac{\delta\Omega[\rho]}{\delta\rho(r, R)} = \frac{\partial f}{\partial\rho} - \frac{\partial g}{\partial\rho} (\nabla\rho)^2 - 2g \left(\nabla^2\rho + \frac{2}{r}\nabla\rho \right) + \int d\mathbf{r}' |\Psi(\mathbf{r}')|^2 v(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (15.9)$$

При совместном решении уравнений (15.9) и (15.7) следует добиваться потери координатной зависимости химического потенциала. Когда это достигнуто, функционал $\Omega_{\mathcal{V}}[\rho, R, \Psi] = E + F - \mu N$ принимает минимальное значение и равняется большому термодинамическому потенциалу Гиббса: $\Omega = -p\mathcal{V}$, где p — давление в объеме \mathcal{V} .

Потенциал $V(\mathbf{r})$ традиционно отображается в виде суммы короткодействующей и поляризационной компоненты:

$$V(\mathbf{r}) = T_0\delta(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' v_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'), \quad (15.10)$$

где $\delta(\mathbf{r})$ — дельта функция Дирака. Короткодействующий вклад T_0 будет определен в уравнении (15.21). Для плотного кластера в разреженном паре последнее слагаемое в (15.10) имеет стандартный вид энергии взаимодействия точечного заряда с диэлектрической сферой. Будем рассматривать режим слабого возмущения избыточной квантовой частицей механически-равновесного кластера. Тогда $\mu(r, R, \Psi) \equiv \mu(R)$. В этом случае уравнение (15.9) можно решать, опустив в нем последнее слагаемое, отдельно от (15.7). Тем самым задача о стабильности заряженного кластера сводится к задаче о стабильности нейтрального кластера того же размера.

Исследуем, в первую очередь, состояние частицы в *однородном* кластере радиусом R .

§ 3. Энергия прилипания в ячеечном приближении

Волновая функция электрона/позитрона в кластере, состоящем из N атомов, удовлетворяет уравнению Шредингера (15.7). С учетом дискретности атомов оно имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \Psi(\mathbf{r}) = -E_b \Psi(\mathbf{r}), \quad (15.11)$$

где $v(\mathbf{r})$ — потенциал взаимодействия частица–атом.

Разобьем условно кластер на N сферических ячеек Вигнера–Зейтца радиусом \bar{r} по числу атомов. Ячеечный muffin-tin потенциал $v_{\text{WZ}}(\mathbf{r})$ заменяется на сферически-симметричный. Его можно записать в виде суммы электрон/позитрон-атомного потенциала в ячейке $v_a(\mathbf{r})$, обрезанного на границе ячейки, и потенциального поля поляризационного происхождения от окружающих атомов $V_{\text{out}}(\mathbf{r})$, как это сделано в предыдущей главе.

Поляризационную компоненту $V_{\text{out}}(\mathbf{r})$ определим в приближении сплошной среды как

$$V_{\text{out}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \mathbf{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (15.12)$$

где $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — дипольный момент точки \mathbf{r}' , наведенный электроном, находящимся в точке \mathbf{r} , \mathbf{E}_0 — поле электрона в вакууме. Воспользовавшись определением $\mathbf{P} = \mathbf{E}_m(\varepsilon - 1)/4\pi$, перепишем (15.12) в виде

$$V_{\text{out}}(\mathbf{r}) = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \int d\mathbf{r}' \mathbf{E}_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \int d\mathbf{r}' \nabla \phi_m \nabla \phi_0, \quad (15.13)$$

где $\phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — электростатический потенциал электрона в диэлектрической сфере [232]:

$$\phi_m = \frac{-e}{\varepsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{-e}{\varepsilon} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\varepsilon - 1)(k + 1)}{k(\varepsilon + 1) + 1} (rr')^k R^{-2k-1} P_k(\cos \theta), \quad (15.14)$$

а угол θ — угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' , $\phi_0 = -e/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. В приближении Клазиуса–Моссотти диэлектрическая константа записывается в виде $\varepsilon = 1 + 3\alpha/(\bar{r}^3 - \alpha)$, где α — поляризуемость атомов, $\alpha/\bar{r}^3 \ll 1$.

Рассмотрим электрон в ячейке, совмещенной с центром кластера (рис. 15.1 а). Тогда $r < \bar{r}$, $\bar{r} < r' < R$. Потенциал окружения создается атомами, находящимися от центра ячейки на расстояниях задаваемых парной корреляционной функцией $h(r)$. В про-

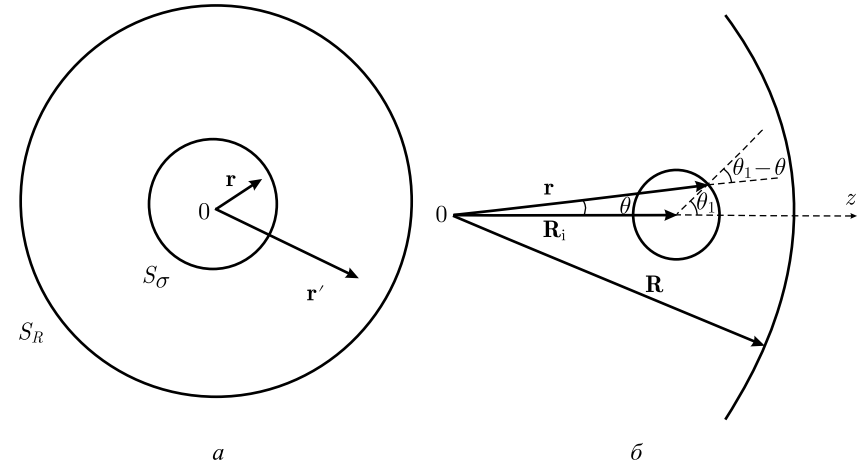


Рис. 15.1. Схема для вычисления энергии поляризационного взаимодействия электрона/позитрона, помещенного в центрированную ячейку Вигнера–Зейтца, с остальными атомами сферического кластера (а). Схема для вычисления поверхностных интегралов i -й ячейки в теории возмущений [610–612] (б)

стейшем виде: $h(r) = 0$ при $r < \sigma$; 1 при $r > \sigma$, где σ — параметр потенциала Леннард–Джонса «6–12», $\sigma > \bar{r}$. Далее, используя интегральную теорему Грина, получаем

$$V_{\text{out}}(\mathbf{r}) = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \left(\oint_{S_\sigma} d\mathbf{S} \phi_m \nabla \phi_0 + \oint_{S_R} d\mathbf{S} \phi_m \nabla \phi_0 - \int d\mathbf{r}' \phi_m \nabla^2 \phi_0 \right). \quad (15.15)$$

Первый и второй интегралы берутся по поверхностям с радиусами σ и R , соответственно, третий интеграл — по объему между этими поверхностями. Этот интеграл равен нулю, так как электрон/позитрон отсутствует в этой области и поэтому $\nabla^2 \phi_0 = 0$.

Используя разложение $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} r^k r'^{-k-1} P_k(\cos \theta)$ и условие

ортогональности полиномов Лежандра, интегрирование в (15.15) для случая, когда частица находится в центральной ячейке (см. рис. 15.1 а), приводит к результату

$$V_{\text{out}}(r, R) = V_{\text{out}}(0, \infty) \left[1 - \frac{\sigma}{R} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k+1}{2k+1} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{2k} - \frac{2\varepsilon+4}{3(\varepsilon+2)} \frac{\sigma}{R} \left(\frac{r}{R}\right)^{2k} \right], \quad (15.16)$$

где $V_{\text{out}}(0, \infty) = -3\alpha e^2 f_L / (2\bar{r}^3 \sigma)$, $f_L = (1 + 2\alpha/\bar{r}^3)^{-1}$ — лоренц-лоренцевский фактор локального поля [542]. При $R = \infty$ и $k = = 1, 2$ выражение (15.16) совпадает с соответствующим результатом работы [537]. Появляющиеся размерные поправки ослабляют поляризационный вклад в энергию основного состояния электрона, что обусловлено недостатком соседей по сравнению со случаем $R = \infty$. Удобно представить $V_{\text{out}}(r, R)$ в виде суммы $U_0(R) + U_{\text{env}}(r, R)$, где, в соответствии с (15.16),

$$U_0(R) = V_{\text{out}}(0, \infty) \left(1 - \frac{\sigma}{R}\right), \quad (15.17)$$

тем самым выделив координатную зависимость потенциального профиля. Тогда уравнение (15.11) можно переписать в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N [v_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + U_{\text{env}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \Psi(\mathbf{r}) = -[E_b + U_0(R)] \Psi(\mathbf{r}), \quad (15.18)$$

а $U_0(R)$ рассматривать как поляризационный сдвиг уровня энергии.

Предположим, что потенциальное поле обладает «средней» трансляционной симметрией [557]. Тогда, как это принято в теории конденсированного состояния, удобно представить $\Psi(\mathbf{r})$ в виде произведения двух функций

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi_c(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}). \quad (15.19)$$

Функция $\psi_c(\mathbf{r})$, меняющаяся на масштабе всего кластера, модулируется на межатомных расстояниях функцией $u(\mathbf{r})$. Функция $u(\mathbf{r})$ внутри ячейки, центрированной, например, в точке \mathbf{R}_i , будет совпадать с волновой функцией $u_{\text{ws}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$, удовлетворяющей уравнению Шредингера в ячейке Вигнера–Зейтца:

$$u(\mathbf{r}) = u_{\text{ws}}(r), \quad r < \bar{r}. \quad (15.20)$$

Решение задачи для частицы в центральной ячейке позволит определить энергию его основного состояния с учетом поправок, обусловленных конечной кривизной поверхности ограниченного образца.

Обозначим энергию основного состояния электрона в ячейке как $T_0(R)$ (см. (15.10)). Она является собственным решением уравнения Шредингера,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u_{\text{ws}}(r) + [v_a(r) + U_{\text{env}}(r)] u_{\text{ws}}(r) = T_0(R) u_{\text{ws}}(r), \quad (15.21)$$

с граничным условием

$$\nabla u_{\text{ws}}(r)|_{r=\bar{r}} = 0, \quad (15.22)$$

т. е. $u_{\text{ws}}(r)$ ведет себя как плоская волна на границе ячейки. Решение уравнения (15.21) может быть упрощено путем замены потенциального профиля в ячейке на второе граничное условие:

$$u_{\text{ws}}(r)|_{r=L(R)} = 0. \quad (15.23)$$

Для этого должно выполняться неравенство $L(R)/\bar{r} \ll 1$. Величина $L(R)$ является длиной рассеяния электрона/позитрона в кластере. Для безграничной среды метод определения величины $L(\infty)$ изложен в предыдущих главах. В этом случае при ее определении используется потенциал окружения $U_{\text{env}}(r, \infty)$. Следует отметить, что длина рассеяния электрона L на атомах Ag, Kг, Хе отрицательна, а в их конденсатах становится положительной, для позитрона же она всегда остается отрицательной. Ее размерная зависимость может быть определена аналогичным образом, привлекая $U_{\text{env}}(r, R) = V_{\text{out}}(r, R) - U_0(R)$ (см. (15.16)). Оказывается, что $L(R) = L(\infty) + O(1/R^3)$.

Подстановка выражения для волновой функции электрона,

$$u_{\text{ws}}(r) = \frac{A}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sin\{q_0[r - L(R)]\}}{q_0 r}, \quad (15.24)$$

во второе граничное условие, дает, как известно, уравнение (14.37) для нахождения величины $T_0(R) = \hbar^2 q_0^2 / 2m$ (аналогичная процедура для позитрона дает (14.37)). Ее размерная зависимость автоматически устанавливается по зависимости $L(R)$, т. е.

$$T_0(R) = T_0(\infty) + O(1/R^3). \quad (15.25)$$

В дальнейшем мы будем пренебрегать этой слабой размерной зависимостью в T_0 . А для удобства анализа введем оптическое приближение,

$$\frac{q_0^2}{2} = \frac{3L}{2\bar{r}^3}, \quad (15.26)$$

которое явно содержит независимый малый параметр $\xi = L/\bar{r}$.

Используя решение уравнения Шредингера в ячейке, можно записать уравнение для функции $\psi_c(\mathbf{r})$. Подставим (15.19) и (15.21) в уравнение (15.18), которое после простых преобразований может быть переписано в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_c(\mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla u_{\text{ws}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)}{u_{\text{ws}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)} \nabla \psi_c(\mathbf{r}) = -[E_b + V_0(R)] \psi_c(\mathbf{r}). \quad (15.27)$$

Величина

$$V_0(R) = U_0(R) + T_0(R) \quad (15.28)$$

при $R = \infty$ совпадает с энергией «дна зоны проводимости» частиц, инжектированных в безграничный диэлектрик:

$$V_0(R) = V_0(\infty) + \frac{3}{2} \frac{\alpha e^2}{\bar{r}^3 R} f_L + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \quad (15.29)$$

где $V_0(\infty) = -3\alpha e^2 f_L / (2\bar{r}^3 \sigma) + 3\hbar^2 L / (2m\bar{r}^3)$. Если пренебречь отброшенными членами, то $-V_0(R) = E_b^0$, что соответствует результату классической электродинамики (15.3).

Уравнение (15.27) содержит «потенциальный профиль» в виде перекрестного члена. Перекрестный член в (15.27) может быть учтен по теории возмущений. Ранее подобная процедура выполнялась с целью определения энергии основного состояния и эффективной массы электронов [564, 565] и позитронов [566] в безграничных металлах. Бардин [564] строил теорию возмущения на базе ячеечных волновых функций, а $\psi_c(\mathbf{r})$ выбиралась в виде плоской волны. Кубика и Стот [566] использовали разложение $\psi_c(\mathbf{r})$ по плоским волнам в кристалле. В нашем случае ситуация иная. На передний план поставлены граничные условия для $\psi_c(\mathbf{r})$ на поверхности, что приводит к дискретному энергетическому спектру частицы.

§ 4. Теория возмущений

Пусть кинетическая энергия частицы много меньше энергии «дна зоны» $|V_0(R)|$, тогда рассматриваемый случай близок к режиму бесконечно глубокой ямы. В этом случае граничное условие в уравнении (15.27) имеет вид

$$\psi_c(r)|_{r=R} = 0. \quad (15.30)$$

Удобно разложить $\psi_c(\mathbf{r})$ по базису волновых функций бесконечно глубокой ямы и выразить энергию связи по теории возмущений:

$$E_b = -V_0(R) - \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} + E^{(1)} + E^{(2)} \right), \quad (15.31)$$

где в качестве возмущения в (15.27) выбран оператор

$$\delta V(r) = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla u_{ws}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)}{u_{ws}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)} \nabla. \quad (15.32)$$

Диагональный матричный элемент представляет собой поле $\delta V(r)$, усредненное по основному состоянию с квантовыми числами $n = 1, l = 0$:

$$E^{(1)} = \langle \delta V(r) \rangle = \int_{r < R} d\mathbf{r} \psi_1(r) \delta V(r) \psi_1(r), \quad (15.33)$$

где

$$\psi_{n,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{2}{R}} \frac{\sin(n\pi r/R)}{r}. \quad (15.34)$$

Непосредственная оценка для $E^{(1)}$ дает неожиданный результат:

$$\langle \delta V(r) \rangle \approx \left\langle \left(\bar{r} \frac{\nabla u_{ws}}{u_{ws}} \right) (R \psi_1 \nabla \psi_1) \right\rangle \approx \frac{\hbar^2}{m\bar{r}^2} \frac{\bar{r}}{R}, \quad (15.35)$$

где угловые скобки обозначают интегрирование по объему кластера. Такая оценка, казалось бы, указывает на нарушение иерархии в разложении (15.31), так как, на первый взгляд, $E^{(1)}$ имеет порядок $1/(\bar{r}R)$, в то же время предыдущий член — порядка $1/R^2$. Однако далее будет показано, что интегрирование по углам в (15.33) приводит к появлению дополнительного множителя, пропорционального произведению $\xi(\bar{r}/R)$, т. е. к другому малому параметру.

Вследствие того, что возмущение $\delta V(r)$ происходит на масштабе ячейки, удобно в (15.33) перейти к интегрированию по ячейке и воспользоваться формулой Грина:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int_{L < |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| < \bar{r}} d\mathbf{r} \nabla \ln [u_{ws}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)] \nabla \psi_1^2(r) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \left[(\ln u_{ws})|_{r=\bar{r}} \times \oint_{S_i} d\mathbf{S} \nabla \psi_1^2 - \int_{L < |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| < \bar{r}} d\mathbf{r} (\ln u_{ws}) \nabla^2 \psi_1^2 \right]. \end{aligned} \quad (15.36)$$

Для дальнейших вычислений в (15.36) используем следующий прием.

Разложим медленно меняющуюся на масштабе ячейки, например, $\psi^2(r)$ в градиентный ряд вблизи каждого значения \mathbf{R}_i :

$$\begin{aligned} \psi^2(r) &= \psi^2(r)|_{r=R_i} + \nabla \psi^2(r)|_{r=R_i} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \\ &+ \frac{1}{2} \nabla^2 \psi^2(r)|_{r=R_i} (r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{R}_i + R_i^2) + \dots \end{aligned} \quad (15.37)$$

Тогда для градиента и лапласиана от функции $\psi^2(r)$, используя также разложение $\psi^2(r)$ по степеням малости $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|/R_i \equiv \bar{r}/R_i$, имеем:

$$\begin{aligned} \nabla\psi^2(r)|_{R_i \gg \bar{r}} &= \left[\frac{d\psi^2(R_i)}{dR_i} + \frac{d^2\psi^2(R_i)}{dR_i^2} \frac{\bar{r}}{R_i} \right] \frac{\mathbf{r}}{r} = \\ &= \frac{d\psi^2(R_i)}{dR_i} \left[1 + O\left(\frac{\bar{r}^2}{R_i^2}\right) \right] \frac{\mathbf{r}}{r} \end{aligned} \quad (15.38)$$

и в том же приближении

$$\nabla^2\psi^2(r)|_{R_i \gg \bar{r}} = \nabla^2\psi^2(r)|_{r=R_i} + O(\bar{r}^3/R_i^3). \quad (15.39)$$

Используя эти выражения, запишем для $E^{(1)}$:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \left[\frac{d\psi_1^2(R_i)}{dR_i} (\ln u_{\text{WS}})|_{r=\bar{r}} \times \oint_{S_i} d\mathbf{S} \frac{\mathbf{r}}{r} - \right. \\ &\quad \left. - \nabla^2\psi_1^2(r)|_{r=R_i} \times \int_i d\mathbf{r} \ln u_{\text{WS}} \right], \end{aligned} \quad (15.40)$$

где

$$(\ln u_{\text{WS}})|_{r=\bar{r}} = -\frac{3}{2}(\xi - \xi^2) + O(\xi^3). \quad (15.41)$$

Как выясняется, оба члена в правой части (15.40) являются конкурирующими.

Интеграл по поверхности i -й ячейки берется точно при произвольном значении \mathbf{r} (см. рис. 15.1 б),

$$\oint_{S_i} d\mathbf{S} \frac{\mathbf{r}}{r} = 2\pi\bar{r}^2 \int_0^\pi d\theta \cos(\theta_1 - \theta) \sin\theta_1 = 2\pi\bar{r}^2 \begin{cases} 1 - \frac{1}{3} \frac{R_i}{\bar{r}}, & r < \bar{r}, \\ \frac{2}{3} \frac{\bar{r}}{R_i}, & r > \bar{r}, \end{cases} \quad (15.42)$$

т.е. угловое интегрирование при $R_i \gg \bar{r}$ дало дополнительную степень \bar{r}/R_i . Переходя от суммирования к интегрированию в (15.40), учитывая множитель \bar{r}/R_i из (15.42) и выражение (15.34) для $\psi_1(r)$, имеем

$$\sum_{i=1}^N \frac{d\psi_1^2}{dR_i} \frac{1}{R_i} = \frac{3}{4\pi\bar{r}^3} \int_0^R dr 4\pi r^2 \frac{d\psi_1^2(r)}{dr} \frac{1}{r} = -\frac{3}{2\bar{r}^3 R^2} C_0, \quad (15.43)$$

$$C_0 = -\int_0^\pi dy \left(\frac{\sin 2y}{2y} - \frac{\sin^2 y}{y^2} \right) = 0,709. \quad (15.44)$$

Второй член в (15.40) после перехода к интегрированию по объему всего кластера может быть сведен к интегрированию по его поверхности. В этом случае, вследствие граничного условия $\psi_1(r=R)=0$, он зануляется. Окончательно для $E^{(1)}$, учитывая (15.42) и (15.43), имеем

$$E^{(1)} = -\frac{\hbar^2\pi^2}{2mR^2} [(\xi - \xi^2)C_1 + O(\xi^3)] + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \quad (15.45)$$

где $C_1 = 12C_0/\pi$. К числу отброшенных членов в квадратной скобке (15.45) относятся также вклады в энергию порядка ξ^3 от «запрещенного» объема в каждой ячейке, обусловленные наличием «твердых сердцевин», другими словами, граничным условием для ячеечной функции, $u_{\text{WS}}(r < L) = 0$.

Во втором порядке теории возмущений

$$E^{(2)} = \sum_{n,l} \frac{\langle n, l | \delta V | 1, 0 \rangle \langle 1, 0 | \delta V | n, l \rangle}{E_{1,0} - E_{n,l}}, \quad (15.46)$$

где $\langle 1, 0 | \equiv | 1, 0 \rangle \equiv \psi_1(r)$. Угловое интегрирование в недиагональных матричных элементах отбирает только состояния с $l = 0$, а $E_{n,0} = \hbar^2\pi^2 n^2 / (2mR^2)$. Ряд (15.46) с $n > 1$ оказался хорошо сходящимся, поэтому удержаны члены до $n = 4$. Для $E^{(2)}$ получено выражение

$$E^{(2)} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mR^2} [\xi^2 C_2 + O(\xi^3)] + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \quad (15.47)$$

где постоянная $C_2 = 0,093(8/\pi)^2$ вычислена аналогичным образом как и C_1 . Для этого при интегрировании недиагональных матричных элементов взяты хорошо известные функции (15.34).

Суммируя результаты (15.31), (15.45) и (15.47), записываем энергию связи частицы в компактном виде:

$$E_b = E_b^0 - \frac{\hbar^2\pi^2}{2mR^2} (1 - \xi C_1 + \xi^2 C_3) + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \quad (15.48)$$

где $C_3 = C_1 + C_2$. Оригинальное выражение (15.48) было получено в работах [610–612]. Напомним, что в кластерах, содержащих большое число атомов, локализованные квантовые частицы считаются почти свободными.

Обсудим иерархию неравенств, соответствующую границам применимости формулы (15.48). Оценки выполнены для элек-

трона в ксеноне в тройной точке. Исходные данные: $\alpha = 27 a_0$, $\sigma = 7,6 a_0^3$, $T = 161 \text{ K}$, $\bar{r} = 4,855 a_0$, электронная длина рассеяния в жидком ксеноне $L = 0,7 a_0$, a_0 — первый борковский радиус.

Среда должна реализовывать для частицы потенциальную яму в пределе $R = \infty$. Условие $V_0(\infty) < 0$ соответствует неравенству $\alpha/(a_0 L \sigma) > 1$. Вычисленное для электрона значение, $V_0(\infty) = -0,62 \text{ эВ}$, удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением $V_0(\infty) \approx -0,7 \text{ эВ}$.

Первая размерная поправка к поляризационной сдвигке $U_0(\infty)$ (см. (15.17)) должна быть малой величиной, что соответствует $R \gg \sigma$ или числу атомов в рассматриваемом кластере, $N \gg 4$.

Следующее неравенство

$$|T_0| = \frac{3\hbar^2|L|}{2m\bar{r}^3} \gg \frac{\hbar^2\pi^2}{2mR^2}$$

соответствует

$$N \gg \left(\frac{\pi^2\bar{r}}{3|L|}\right)^{3/2},$$

т. е. $N \gg 109$.

Энергия теплового возбуждения должна быть много меньше разности ближайших уровней энергии, $k_B T \ll E_{2,0} - E_{1,0}$, которая равна $3\hbar^2\pi^2/2mR^2$. В свою очередь это соблюдается при $N \ll 8 \times 10^4$.

По этим оценкам можно установить границы применимости формулы (15.48) для кластеров ксенона при температуре плавления: $109 \ll N \ll 8 \times 10^4$. Однако нижняя граница в этом неравенстве должна быть уточнена. Для электрона в Хе величина параметра ξ составляет 0,144. Так как отброшенные члены в (15.48) имеют порядок \bar{r}^3/R^3 , то имеет место неравенство $\xi > \bar{r}/R$, что приводит к $N > 300$.

Теперь легко оценить отрицательный по знаку первый поправочный член к кинетической энергии электрона в формуле (15.48). Он составляет значительную величину, порядка 40%. Подобный вклад для позитрона имеет противоположный знак, так как $\xi < 0$!

В расчете было принято, что все ячейки эквивалентны друг другу вплоть до поверхности кластера. В действительности приповерхностные ячейки частично «разрушены». Оценим вклад пограничного слоя толщиной x в диагональный матричный элемент $E^{(1)}$. Для этого достаточно в (15.43) провести интегрирование от $(R-x)$ до R . В результате вклад от ячеек размещенных в слое толщиной x вблизи поверхности кластера имеет значение

порядка $x/(\bar{r}R)^3$, и поскольку $x \approx \bar{r}$, то сделанное предположение допустимо.

Одним из важных предположений данной модели является граничное условие на поверхности кластера для волновой функции, $\psi_1(R) = 0$, которое реализует режим бесконечно глубокой ямы. Фактически это условие зануляет второй член в правой части (15.40) (см. обсуждение после формулы (15.43)). Для проверки справедливости использования граничного условия исследовался более реальный случай. Кластер-электронный потенциал, по-прежнему моделировался прямоугольной ямой радиусом R , но уже конечной глубины $V(R) < 0$. Рассчитывались волновые функции и спектр, включая первый порядок теории возмущения. При этом в формуле (15.48) коэффициент C_1 является функцией R . Оказалось, что размерные зависимости энергии связи, вычисленные для бесконечно глубокой и конечных ям, практически совпадают для $N > 20$. Причина в том, что в случае конечной ямы, реализующей меньшую кинетическую энергию, реализуется и меньший поправочный член, так что их разность остается почти постоянной.

В заключение заметим, что оба выражения (15.2) и (15.48) следуют из теории Бардина [564] для больших систем. Несмотря на это, оба дают разную размерную зависимость энергии связи. Применение выражения (15.48) ограничено случаем большого кластера, когда и длина свободного пробега частицы в жидкости (а это десятки ангстрем), и длина волны электрона близки к радиусу кластера. Применение же выражения (15.2) предполагает использование эффективной массы, которая может быть корректно вычислена и введена в теорию, только если длина свободного пробега много меньше радиуса кластера.

На рис. 15.2 представлены размерные зависимости энергий связи, рассчитанные по формулам (15.2) и (15.48) для кластера Ag, заряженного позитроном, и кластеров Хе и Кг, заряженных электроном. Принципиальная разница между состоянием электрона и позитрона в данной среде заключается в величине эффективной массы и знаке длины рассеяния. Выражение (15.48) предсказывает меньшие значения критических размеров электронных кластеров Xe_N^- , поэтому и обладает несомненным преимуществом перед (15.2).

Приведенные результаты относятся к жесткому кластеру. В действительности, кластер деформируется. Имеют место два конкурирующих механизма: сжатие (и частичное растяжение) кластера под действием сил поверхностного натяжения (и реакции среды), а также растяжение, индуцированное избыточной

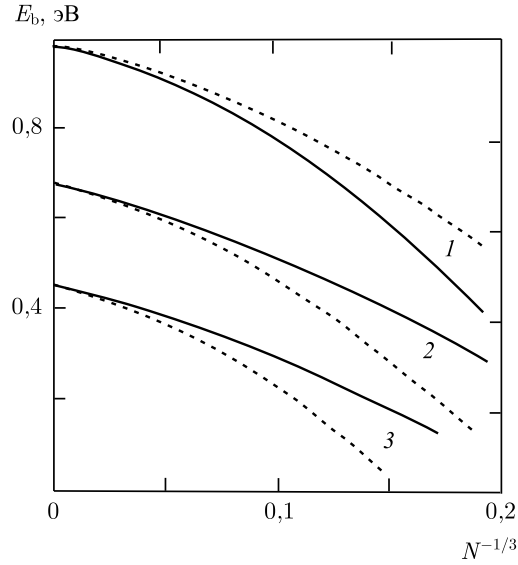


Рис. 15.2. Энергия связи $E_b(N)$, вычисленная по (15.2) и (15.48) (пунктир и сплошная линии, соответственно) для: (1) — Ag_N^+ , (2) — Xe_N^- , (3) — Kr_N^- [613]

локализованной квантовой частицей, находящейся в связанном состоянии. Мы можем пренебречь давлением p_q локализованного заряда ($q = \pm e$) в двух случаях: для большого и «глубокого» кластера (p_q имеет порядок R^{-4} , что намного меньше давления Лапласа) и для критического кластера ($E_b \rightarrow 0$ и $p_q \rightarrow 0$). Это позволяет в аналитической форме учесть влияние самосжатия кластера на энергию связанной квантовой частицы. В этих двух случаях можно пренебречь зависимостью ΔF от E_b в (15.1) и находить минимум ΔF при заданном R независимо от присутствия заряженной частицы. Это и будет сделано в следующем параграфе, где будет рассмотрена отдельная задача о равновесном распределении атомов в большом, нейтральном кластере.

§ 5. Нейтральный упругий кластер

По определению, удельная поверхностная свободная энергия γ и поверхностное натяжение τ (или поверхностное напряжение для твердого тела) задаются выражениями

$$\gamma = \frac{1}{A} \{F[\rho(r, R)] - F[\rho_0^+] \theta(r - R) - F[\rho_0^-] \theta(R - r)\} \quad (15.49)$$

и (2.48), где A — площадь «эквиволлекулярной поверхности» кластера. Ее радиус определяется условием

$$\int_0^\infty dr 4\pi r^2 [\rho(r, R) - \rho_0^+ \theta(r - R) - \rho_0^- \theta(R - r)] = 0, \quad (15.50)$$

где ρ_0^+ и ρ_0^- — атомные концентрации в однородной жидкости и в однородном паре вдали от поверхности, соответственно, $\theta(-x)$ — ступенчатая функция Хэвисайда. Далее используем разложение (3.5) величин $Y \equiv \rho, \mu, \gamma, \tau$ по степеням обратного радиуса $1/R$. Члены нулевого порядка разложения соответствуют системе жидкость–пар с плоской границей раздела. Подставляя это разложение в (15.9) и (15.50), получаем набор уравнений для ρ_k и μ_k . Уравнения (15.9) и (15.50) для $k = 0, 1, 2$ имеют вид

$$\mu_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \rho_0} - \frac{\partial g_0}{\partial \rho_0} (\nabla \rho_0)^2 - 2g_0 \nabla^2 \rho_0, \quad (15.51)$$

$$\begin{aligned} \mu_1 = & \frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0^2} \rho_1 - 2 \frac{\partial g_0}{\partial \rho_0} (\nabla \rho_0 \nabla \rho_1 + \rho_1 \nabla^2 \rho_0) - \\ & - \frac{\partial^2 g_0}{\partial \rho_0^2} \rho_1 (\nabla \rho_0)^2 - 2g_0 (\nabla^2 \rho_1 + 2\nabla \rho_0), \end{aligned} \quad (15.52)$$

$$\mu_2 = \frac{1}{2} \frac{\partial^3 f_0}{\partial \rho_0^3} \rho_1^2 + \frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0^2} \rho_2 + \text{градиентные слагаемые}, \quad (15.53)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx [\rho_0(x) - \rho_0^+ \theta(-x) - \rho_0^- \theta(x)] = 0, \quad (15.54)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx [\rho_1(x) - 2x\rho_0^+ \theta(-x) - 2x\rho_0^- \theta(x)] = 0. \quad (15.55)$$

Выше использована замена переменной $x = r - R$ и взят предел $R \rightarrow \infty$, $\rho^+ \equiv \rho(x = -\infty)$, и $\rho^- \equiv \rho(x = +\infty)$. Для краткости записи в (15.51) и (15.52) используются обозначения $\nabla \equiv d/dx$ и $\nabla^2 \equiv d^2/dx^2$. Жидкость и пар занимают полупространства $x < 0$ и $x > 0$, соответственно. Для удобства вводятся определения «нулевого» и «первого среднего по сферической поверхности»:

$$\langle \mu(x) \rangle = -\frac{1}{\rho_0^+ - \rho_0^-} \int_{-\infty}^{\infty} dx \mu(x) \nabla \rho_0, \quad (15.56)$$

$$\langle \langle \mu(x) \rangle \rangle = -\frac{1}{\rho_1^+ - \rho_1^-} \int_{-\infty}^{\infty} dx \mu(x) \nabla \rho_1.$$

Как и для жидких металлических кластеров, после громоздких преобразований выведены правила сумм, аналогичные полученным ранее в рамках теории Ван-дер-Ваальса для простой жидкости [76, 481], где было использовано приближение $g_0 = \text{const}$:

$$\gamma_0 = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx g_0 (\nabla \rho_0)^2, \quad \gamma_1 = 4 \int_{-\infty}^{\infty} dx x g_0 (\nabla \rho_0)^2. \quad (15.57)$$

Из уравнений (15.51)–(15.52) и (15.56) следуют выражения:

$$\mu_1^{\pm} = \rho_1^{\pm} \frac{\partial^2 f_0^{\pm}}{\partial \rho_0^{\pm 2}}, \quad \langle \mu_1 \rangle (\rho_0^+ - \rho_0^-) = 2\gamma_0, \quad (15.58)$$

и

$$\mu_2^{\pm} = \frac{1}{2} \rho_1^{\pm 2} \frac{\partial^3 f_0^{\pm}}{\partial \rho_0^{\pm 3}} + \rho_2^{\pm} \frac{\partial^2 f_0^{\pm}}{\partial \rho_0^{\pm 2}}, \quad (15.59)$$

$$\langle \mu_2 \rangle (\rho_0^+ - \rho_0^-) + \frac{1}{2} \langle \langle \mu_1 \rangle \rangle \left(\frac{\rho_0^{+2} \mu_1^+}{B_0^+} - \frac{\rho_0^{-2} \mu_1^-}{B_0^-} \right) = 2\gamma_1, \quad (15.60)$$

где $\mu^+ \equiv \mu(x = -\infty)$, $\mu^- \equiv \mu(x = +\infty)$; $B_0^{\pm} = \rho_0^{\pm 2} \partial^2 f_0^{\pm} / \partial \rho_0^{\pm 2} \equiv \rho_0^{\pm 2} f_0^{\pm \prime \prime}$ является объемным модулем сжатия (или обратной изотермической сжимаемостью) жидкости (+) и пара (–), соответственно. В частности, выражение (15.58) определяет размерную поправку к «работе выхода атомов» или энергии когезии $\mathcal{E}_{\text{coh}}(R) = \mathcal{E}_{\text{coh}0} + \mathcal{E}_{\text{coh}1}/R$, где $\mathcal{E}_{\text{coh}1} = -2\gamma_0/(\rho_0^+ - \rho_0^-)$.

Условие равновесия, $\mu_{1,2}^+ = \langle \mu_{1,2} \rangle = \mu_{1,2}^- = \langle \langle \mu_{1,2} \rangle \rangle$, приводит к сокращению второго члена в (15.60), и после тривиальных преобразований получим точные выражения,

$$\rho_1^+ = 2\gamma_0 \frac{\rho_0^{+2}}{B_0^+(\rho_0^+ - \rho_0^-)}, \quad (15.61)$$

$$\rho_2^+ = \rho_1^+(\delta_\gamma - \chi), \quad (15.62)$$

которые будут использованы в дальнейших вычислениях. «Размерный» поверхностный вклад $\delta_\gamma = \gamma_1/\gamma_0$ определяется зависимостью $\gamma(R) = \gamma_0(1 + \delta_\gamma/R)$, а объемный вклад равен $\chi = \rho_1^+ f_0^{+ \prime \prime \prime} / 2f_0^{+ \prime \prime}$. Из определения поверхностного натяжения (2.48) следует, что

$$\tau(R) = \tau_0 \left(1 + \frac{\delta_\gamma}{2R} \right). \quad (15.63)$$

Величины ρ_1 и ρ_2 , фигурирующие в (15.61) и (15.62) могут быть вычислены из решения задачи для плоской поверхности. Следует отметить, что в жидкостях благородных газов точно так

же, как и в жидких металлах величина γ_0/B_0^+ в (15.61) близка к половине первого боровского радиуса $a_0 = \hbar^2/me^2$, давая тем самым некую «фундаментальную длину» (см. табл. 15.1).

Таким образом, атомная концентрация в объеме кластера увеличивается на ρ_1^+/R по сравнению с ρ_0^+ , т.е. со случаем плоской поверхности ($R \rightarrow \infty$). Сжатие вещества обусловлено конечной кривизной поверхности объекта, которая и создает дополнительное давление $2\gamma_0/R$. Ниже будет показано, что следующая концентрационная поправка ρ_2^+/R^2 имеет отрицательный знак. Это свидетельствует о спонтанном растяжении, которое появляется в членах порядка $1/R^2$.

Знак коэффициента δ_γ в (15.62) может быть интуитивно установлен следующим образом [460]. Реакция кластера на уменьшение его размеров соответствует принципу Ле-Шателье. Учитывая размерную зависимость поверхностной энергии, дополнительное давление внутри сферического кластера будет равно $2\gamma(R)/R$, где $\gamma(R)$ меньше, чем γ_0 . Соответственно, уменьшение $\gamma(R)$ по сравнению с γ_0 должно противодействовать увеличению внутреннего давления, вызванного уменьшением размера кластера.

Следуя условиям эксперимента в [608], далее можно ограничиться исследованием системы кластер–вакуум. В этом случае давление пара равно нулю, поэтому необходимо принять $\rho_0^- = 0$ в (15.61) и сделать замену $\gamma(R) \rightarrow \tau(R)$ [7]. Для простоты можно предположить, что в (15.63) $\tau_0 = \gamma_0$ (см. обсуждение в [59]). Как следует из этого уравнения (15.63), в поправке ρ_2^+/R^2 , определяемой выражением (15.62), «поверхностный вклад» уменьшается в два раза.

Вначале определяется «размерный коэффициент» $\delta_\gamma = c_1 + c_2$ в (15.62) для вычисления $\rho_2^+ = \rho_1^+ \left(\frac{1}{2} \delta_\gamma - \chi \right)^1$. Из полуэмпирического правила Френкеля–Ленгмюра и определений энергии образования вакансии, и энергии когезии [466] следует результат: $c_1 = +0,5\bar{\tau}_0$. Переопределение «эквивмолекулярной поверхности» для икосаэдра [463] дает $c_2 = -1,32\bar{\tau}_0$ и поэтому $\delta_\gamma = -0,82\bar{\tau}_0$ (см. обсуждение знака в [461, 466]). Непосредственное вычисление третьей производной свободной энергии по плотности для χ в (15.62) является сложной задачей. С другой стороны, она может быть выражена через первую производную от B_0^+/ρ_0^{+2} по ρ_0^+ . Для этой цели удобно использовать общеизвестное соотношение

¹⁾ Фактически c_1 соответствует величине δ'_γ из (12.48), уточненной для определенной упаковки кластера.

для изотермической сжимаемости:

$$S_{k=0} = \rho_0^+ k_B T / B_0^+, \quad (15.64)$$

где $S_{k=0}$ — статический структурный фактор при постоянной температуре T .

Объемные свойства жидкости хорошо описываются в модели твердых сфер, что позволяет использовать структурный фактор Перкуса–Йевики: $S_{HS} = (1 - \eta)^4 / (1 + 2\eta)^2$, где $\eta = \pi d^3 \rho_0^+ / 6$ — плотность упаковки, а d — диаметр твердой сферы. Таким образом, имеем $\chi = (\gamma_0 / B_0^+) (\rho_0^+ / y) (\partial y / \partial \rho_0^+)$, где $y = k_B T / S_{HS} \rho_0^+ = B_0^+ / (\rho_0^+)^2$. Используя экспериментальные значения $S_{k=0}$ в тройной точке [495], определяем d , а затем χ . Это позволяет переписать уравнение (15.62) с разумной точностью в следующем виде:

$$\rho_2^+ = -\zeta \bar{r}_0 \rho_1^+, \quad (15.65)$$

где ζ , по-видимому, является безразмерной «универсальной» константой (см. табл. 15.1). Для малых кластеров величины ρ_1^+ и ρ_2^+ сравнимы друг с другом, поэтому самосжатие и саморастяжение могут заметно конкурировать друг с другом.

Таблица 15.1. Значения $L(\bar{r}_0)$, V_0 и m_{eff} , использованные для оценки энергии связи $E_b(N)$ электрона и позитрона [614, 615]. Данные для \bar{r}_0 и структурного фактора $S_{k=0}$ взяты из [495]. Длина рассеяния позитрона на атоме гелия, $L_0 = -0,48 a_0$, необходимая для расчета $L(\bar{r}_0)$, взята из [621]; a_0 — боровский радиус

	T [K]	\bar{r}_0 [a_0]	L [a_0]	V_0 [эВ]	$dV_0/d\rho$ [эВ $\times a_0^3$]	m_{eff}/m	γ_0/B_0^+ [a_0]	ζ
Xe_N^-	161,4	4,855	0,70	-0,680	+1140	0,664	0,63	0,69
Kr_N^-	115,7	4,544	0,60	-0,454	+676	0,678	0,57	0,61
Ar_N^-	83,8	4,225	1,10	-0,201	+1122	0,711	0,49	0,56
Ar_N^+			-0,63	-0,986	-303	1,203		
Ne_N^+	24,8	3,531	-0,027	-0,446	-17,8	1,099	0,46	0,52
He_N^+	4,2	4,404	-0,29	-0,259	-45,0	1,05	0,44	0,54

Следует отметить, что, например, сжатие кластера ведет к повышению/понижению дна зоны «проводимости» V_0 электрона/позитрона и к росту его кинетической энергии, вследствие уменьшения радиуса. Положение дна зоны сильно зависит от плотности атомов (см. рис. 14.7 и табл. 15.1). Для простоты вычислений $E_b^0(\rho)$ (15.3) в упругих кластерах далее используется

линейная аппроксимация:

$$V_0(\rho) = V_0(\rho_0) + \frac{dV_0}{d\rho} (\rho - \rho_0),$$

где $\rho - \rho_0 = \rho_1^+ / R_0 + \rho_2^+ / R_0^2$ и $R_0 = N^{1/3} \bar{r}_0$.

На рис. 15.3 представлена энергия связи электрона в кластерах Хе и Кг и позитрона в Аг, рассчитанная по формуле (15.48), для упругих и жестких кластеров. Различие значительно превышает энергию тепловых возбуждений $k_B T$. Видно, что сжатие большого кластера Хе приводит к сильному выталкиванию дискретного энергетического уровня электрона. Этот эффект ранее не принимался во внимание в вычислениях для критических электронных кластеров [598, 600].

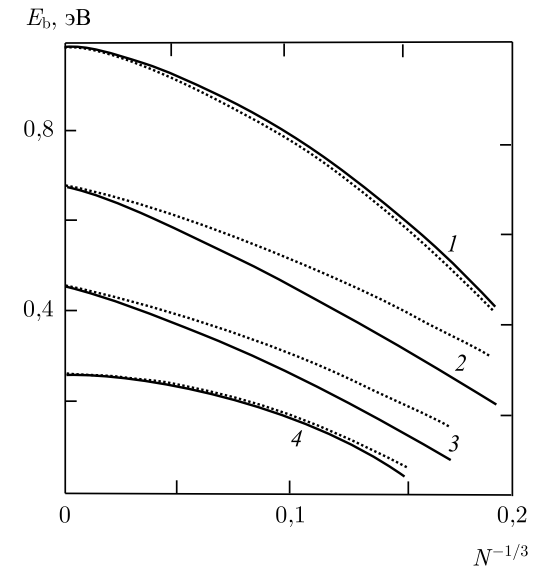


Рис. 15.3. Энергия связи $E_b(N)$ частиц в жестком и упругом кластерах (пунктир и сплошная линии, соответственно), вычисленная по формуле (15.48) для: (1) — Ag_N^+ , (2) — Xe_N^- , (3) — Kr_N^- , (4) — He_N^+ [614, 615]. Для критических кластеров Xe_N^* эксперимент [608] указывает на значение $N^* = 5-8$

Для позитрона в кластерах Ar_N эффект спонтанного сжатия приводит к отрицательному сдвигу энергии. Для этих кластеров E_b^0 растет быстрее чем кинетическая энергия с уменьшением R , поэтому E_b больше для самосжатых кластеров, чем для жестких. Для Ne_N^+ такая корреляция нарушается. Это отражается также в результатах для критических позитронных кластеров

(табл. 15.2). В целом же для позитронов эффект деформации мал в силу малости производной $dV_0/d\rho$.

Обсудим влияние локализованной квантовой частицы на плотность атомов кластера. Соответствующие компоненты давления в кластере определяются двумя последними членами в уравнении (15.5). Внутреннее давление в кластере можно представить в виде суммы:

$$p_{\text{int}} = \frac{2\tau(R)}{R} + p_{\text{q}}[\Psi(r), \rho(r)]. \quad (15.66)$$

Стабильность кластера в представлении сплошной среды задается условием $p_{\text{int}} > 0$. Давление p_{q} , обусловленное избыточной квантовой частицей, определяется производной энергии частицы по объему кластера dE/dV_{cl} , где $E = -E_{\text{b}}$ определяется уравнением (15.48), $V_{\text{cl}} = 4\pi R^3/3$. Для больших кластеров

$$\int_0^R dr 4\pi r^2 |\Psi(r)|^2 \rightarrow 1,$$

и компонента внутреннего давления p_{q} может быть записана следующим образом:

$$p_{\text{q}} \rightarrow \left\{ -\frac{e^2}{8\pi R^4} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} - \frac{\hbar^2 \pi}{4mR^5} (1 - \xi C_1) \right\}, \quad (15.67)$$

Первое слагаемое в (15.67) соответствует нормальной электрострикции, а второе — квантовому давлению локализованной частицы. Таким образом, получен аналог уравнения Томпсона [619]. Давление p_{q} приводит к дополнительному аддитивному изменению атомной плотности на $\Delta\rho_{\text{q}} = \rho_0 P_{\text{q}}/B_0^+$. С уменьшением размера кластера частица «выталкивается» из кластера и локализуется в поверхностном состоянии. В этом случае второй член в (15.67) меняет знак, потому что частица оказывает давление извне кластера, стараясь его сжать. Однако для небольших кластеров, близких к критическим, физическая картина упрощается, так как вероятность нахождения электрона/позитрона вблизи кластера стремится к нулю, и давление p_{q} вообще исчезает.

Далее мы покажем, что размеры критических кластеров определяются присутствием поверхностных состояний, наличие которых обычно игнорируется.

§ 6. Критический размер кластера

Рассмотрим основное состояние квантовой частицы, локализованной в малом кластере. В этом случае формула (15.48) неприменима, и энергию связи следует искать из решения уравнения (15.7), переписанного для радиальной волновой функции:

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} - \frac{2m}{\hbar^2} [E_{\text{b}} + V(r)] u(r) = 0, \quad (15.68)$$

где потенциал $V(r) \equiv V(R, r)$, $u(r) = r\Psi(r)$, и $\Psi(r)$ — волновая функция. Волновая функция основного состояния является симметричной относительно центра кластера ($r = 0$) и удовлетворяет граничным условиям $u(0) = 0$ и $u(\infty) = 0$.

С уменьшением радиуса приповерхностная область кластера занимает все большую часть его объема и частица основное время проводит за его формальной границей. Ее связывает с кластером поляризационный хвост потенциала. Он обусловлен электростатической компонентой $V(r)$, которая может точно быть вычислена, как энергия взаимодействия заряженной частицы $\pm e$ с диэлектрическим шариком радиусом R . Поведение электростатической компоненты потенциала $V(r)$ на границе имеет нефизическую особенность. Расходимость потенциала $V(r)$ является артефактом модели и слабо влияет на определение $\Psi(r)$ и энергии связи [595]. Эта особенность устраняется обычным обрезанием потенциала. С другой стороны короткодействующая компонента $V(r)$ вычисляется только в области $r \leq R$. Вид одночастичного «псевдопотенциала» $V(r)$ в уравнении (15.68) напоминает электронионный псевдопотенциал Хейне–Абаренкова для металла и может быть записан следующим образом:

$$V(r) = \begin{cases} -E_{\text{b}}^0, & r < R, \\ V_{\text{p}}(R + \bar{r}/2), & R < r < R + \bar{r}/2, \\ V_{\text{p}}(r), & r > R + \bar{r}/2, \end{cases} \quad (15.69)$$

где используется стандартное обрезание поляризационного хвоста для $R < r < R + \bar{r}/2$;

$$V_{\text{p}}(r) = -\frac{e^2}{2} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \frac{R}{r^2} \left\{ \frac{R^2}{r^2 - R^2} - \frac{1}{\varepsilon + 1} \left[\ln \left(\frac{r^2}{r^2 - R^2} \right) - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k(k\varepsilon + k + 1)} \left(\frac{R}{r} \right)^{2k} \right] \right\}, \quad r > R. \quad (15.70)$$

Псевдопотенциал (15.69) имеет правильные асимптотики: $V(r) \rightarrow V_0$, при $R \rightarrow \infty$, и $V(r) \rightarrow -N\alpha e^2/2r^4$, при $r/R \rightarrow \infty$. Энергия связи E_b определяется конкуренцией кинетической энергии частицы и поляризационной энергией кластера и для критического кластера близка к нулю. Таким образом, изменяя число атомов в кластере и добиваясь решения $E_b = 0$ в уравнении (15.68), мы находим $V(R^*, r)$, а затем, соответственно $N^* = (R^*/\bar{r})^3$.

Потенциал в центре большого кластера может быть оценен как близкий к V_0 для бесконечной жидкости. В свою очередь, для твердого состояния величина V_0 близка к нулю (особенно для Ag) (см. рис. 14.7), а с учетом борновской размерной поправки и самосжатия в малых кластерах она становится даже положительной; т. е. потенциальной энергии недостаточно, чтобы удержать электрон. С другой стороны, поляризационный хвост $V_p(r)$ вне кластера довольно слабо зависит от того, в жидком или твердом состоянии находится кластер. Поэтому ясно, что при возникновении первого связанного состояния, электрон будет преимущественно находиться вне кластера, локализуясь в приповерхностном состоянии.

Для позитрона в Ag потенциал V_0 имеет значение близкое к -1 эВ, то есть в центре маленького кластера реализуется потенциальная яма, гораздо более глубокая, чем для электрона. В отличие от электрона, позитрон с большей вероятностью будет находиться внутри кластера. Поэтому его локализация происходит на меньших кластерах аргона, по сравнению с электроном, что обусловлено сравнительным преобладанием притяжения в позитрон-атомном взаимодействии.

Размеры критических кластеров R^* и, соответственно, N^* можно полуколичественно оценить из условия возникновения первого связанного состояния в потенциале $V(r) < 0$ (энергия связи равна нулю):

$$\frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr r |V(r)| = I^*. \quad (15.71)$$

Для различных потенциалов, обычно используемых в ядерной физике, величина I^* меняется в пределах от $\pi^2/8$ до 1,6 [620]. Используя, например, значения $I^* = \pi^2/8$, можно решить уравнение (15.71) относительно R^* или, что то же самое, относительно N^* . Обозначим эти величины как N_{Γ}^* . Такие оценки указывают на возможность стабилизации электронных кластеров при $N_{\Gamma}^* >$

> 4 , 9 и 28 для жестких и при $N_{\Gamma}^* > 6$, 13 и 78 для упругих кластеров Xe, Kг и Ag, соответственно.

Как отмечалось выше, отсутствие обменного (отталкивающего) взаимодействия создает более выгодные условия для локализации позитрона. Аналогичные вычисления для позитронов дают $N_{\Gamma}^* > 4$, 18 и 19 для жестких кластеров Ag, Ne и He, соответственно. В этих средах зависимость $V_0(\rho)$ является очень слабой и поэтому самодетформация существенно не влияет на энергию связи локализованной античастицы. Интересно отметить различное влияние размерных эффектов в Ag по сравнению с Ne и He. Самосжатие приводит к положительному сдвигу энергетического уровня позитрона в Ag_N и отрицательному в Ne_N и He_N . Это определяется различной конкуренцией размерных зависимостей дна ямы, поляризационного хвоста и кинетической энергии частицы. В критических кластерах Ne_N и He_N поляризационный хвост очень слаб и потенциальный профиль можно просто заменить на прямоугольный. Поэтому эти оценки для Ne_N и He_N близки к реалистическим вычислениям (табл. 15.2).

На следующем этапе размеры критических кластеров N^* и реальную энергию связи квантовой частицы можно рассчитать посредством численного решения волнового уравнения (15.68) с соответствующими граничными условиями. На сравнительно больших расстояниях от поверхности кластера, $r/R \rightarrow \infty$, потенциал является чисто поляризационным. Для удобства решения уравнения (15.68) принимаем $V_p(r) = 0$, для $r > R + a$, т. е. граничное условие теперь из $r = \infty$ перемещается в $r = R + a$. Для a принималось значение $7R$, для которого $|V(R + a)| \approx 1$ мэВ. Так как в области $r > R + a$ волновая функция имеет чисто экспоненциальный характер, то дополнительным граничным условием будет условие непрерывности логарифмической производной:

$$\frac{d}{dr} \ln u(r) = -\sqrt{\frac{2mE_b}{\hbar^2}}.$$

Теперь легко вычисляется энергия первого связанного состояния и волновая функция. Перебирая значения N , от которого зависит $V(r)$, добиваемся наименьшего значения $E_b > 0$. Ему соответствует критическое число N^* . Результаты вычислений сведены в табл. 15.2 и представлены на рис. 15.4.

Численное решение уравнения (15.68) подтверждает оценку влияния спонтанной деформации для электронных кластеров. В этом случае значения N^* отличаются на 25–30%. Несмотря на то, что в малых кластерах размерное самосжатие частично по-

Таблица 15.2. Число атомов в критических кластерах, заряженных одним электроном (–) или позитроном (+). Величина N_T (второй столбец) найдена из решения (15.68) (при условии $E_b = k_B T$). Перебором N в том же уравнении отыскивалось минимальное положительное, близкое к нулю, значение E_b (третий столбец). Значение N_T^* определялось из условия (15.71) [614, 615]

Кластер	жесткий				упругий			
	N_T	E_b [мэВ]	N^*	N_T^*	N_T	E_b [мэВ]	N^*	N_T^*
Xe_N^-	9	0,37	5	6–7	7	0,08	4	4–5
Kr_N^-	17	0,019	9	13–14	14	0,13	8	9–11
Ar_N^-	52	2×10^{-5}	24	78–79	32	0,27	19	28–29
Ar_N^+	6	4,33	5	4	6	3,12	5	4
Ne_N^+	23	0,07	20	18	23	0,02	19	17
He_N^+	22	5×10^{-4}	20	19	22	0,02	20	18–19

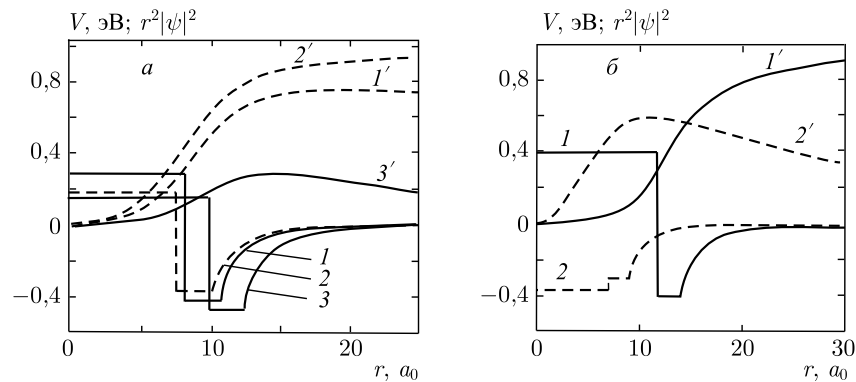


Рис. 15.4. Псевдопотенциал $V(r)$ (кривые 1, 2, 3) и радиальное распределение концентрации локализованной частицы $|u(r)|^2 = r^2|\Psi(r)|^2$ (произвольные единицы, кривые 1', 2', 3') для: а) критического упругого Xe_5^- (сплошные линии 1, 1'), критического жесткого Xe_4^- (пунктир 2, 2'), «термического» кластера Xe_9^- (сплошные линии 3, 3'); б) критического упругого Ar_{24}^- (сплошные линии 1, 1'), критического упругого Ar_5^+ (пунктир 2, 2') [614, 615]

давляется саморастяжением, этот эффект достигается большим значением производной $dV_0/d\rho$.

Интересно сравнить величины N^* и N_T^* . Можно заметить, что $N^* < N_T^*$. Это связано с тем, что условие (15.71) в действительности подразумевает $V(r) < 0$. Однако для электронных кластеров $V(r) > 0$ при $r < R$ и $V(r) < 0$ для $r > R$, т.е. внутри кластера потенциал имеет вид барьера. Поэтому «положительные» и «отрицательные» вклады в формуле (15.71) ком-

пенсуют друг друга. Выполнение равенства в (15.71) требует как бы увеличения «отрицательной» области в $V(r)$, тем самым приводя к фиктивному увеличению N_T^* . Итак, для выбранных значений ρ_0 и температур T стабильными являются кластеры $\text{Xe}_{N>5}^-$, $\text{Kr}_{N>9}^-$, $\text{Ar}_{N>24}^-$, $\text{Ar}_{N>5}^+$, $\text{Ne}_{N>20}^+$, $\text{He}_{N>20}^+$. Заметим, что эти значения недооценены, так как они не учитывают возможность теплового возбуждения частицы. Поэтому мы рассчитали также размеры кластеров N_T^* , соответствующие условию $E_b = k_B T$ (см. табл. 15.2). Как и ожидалось, значения $N_T^* > N^*$.

Анализируя результаты для эластичных электронных кластеров видно, что рассчитанные критические параметры N^* для Xe_N^- хорошо согласуются с экспериментальными результатами, дающими $N^* = 5–8$ [608], но отличаются от результатов теории [600] для твердых Xe, Kr и Ar-кластеров ($N^* = 8, 14$ и 46). Наши результаты указывают на значительное влияние самосжатия, которое не учитывалось ранее. Самодеформация ведет к увеличению N примерно на 30%. В связи с этим, точный прогноз критических параметров N^* авторами работ [598, 600] рассматривается нами как случайный.

Предложенная теория основана на информации о длине рассеяния электрона/позитрона в жидкости, потенциале Ленард-Джонса, и не использует подгоночных параметров. Развита теория функционала плотности для конечных классических систем, из которой следуют эффекты спонтанного сжатия и растяжения, возникающие из-за кривизны поверхности кластера, и, в целом, приводящие к уменьшению его размеров. Критические размеры кластеров определялись посредством решения уравнения Шредингера. Эффекты самосжатия и растяжения дают значительный вклад в критические размеры электронных кластеров и должны учитываться при интерпретации экспериментов. Для позитронных кластеров упругие эффекты незначительны.

Удобство использования понятия давления и поверхностного натяжения для кластеров состоящих из нескольких атомов позволяет построить ясную картину физических процессов и всегда привлекало своей простотой, хотя и является дискуссионным [622]. В современных расчетах [127, 623, 624] такой подход успешно использовался для описания энергетики вакансий и маленьких кластеров и претендует на достаточную точность результатов. Подтверждение этому — сравнение полученных результатов с вычислениями методом Монте-Карло для нейтральных Ar_N -кластеров [523, 625]. Эти вычисления накладывают ограничения на возможную температуру кластеров, стабильность которых определяется конкуренцией потенциальной энергии ато-

мов и их кинетической энергией. В однозарядных критических кластерах электрон или позитрон слабо связан с кластером и поэтому практически не возмущает его атомную структуру. Поэтому сравнение с результатами [625] является вполне правомерным. Как следует из этой работы, стабильность электронных и позитронных критических кластеров малочувствительна к температуре при $T < 75$ К и 55 К, соответственно. Таким образом, «жидкий» кластер является, по-видимому, метастабильным. Мы проделали вычисления для аналогичных кластеров с атомной плотностью, соответствующей твердому состоянию (то есть более низким температурам) и получили то же самое значение N^* . Это обусловлено тем, что для позитрона зависимость $V_0(\rho)$ является очень слабой при переходе аргона из твердого состояния в жидкое.

Предложенная модель, основанная на приближении эффективной среды, не может быть использована для описания локализации электрона/позитрона на отдельном атоме с большой поляризуемостью, например, для металлов [606]. Для инертных газов псевдопотенциальные методы решения этой задачи были развиты ранее (см. [626]). Однако, непосредственное их применение к описанию, например, «иона» Xe_1^+ требует знания радиуса остова позитрон-атомного потенциала.

Характер изменения одночастичного потенциала $V(r)$ для электронных кластеров качественно напоминает вид потенциала для позитрона в металлах с отрицательной работой выхода (см. рис. 10.1). Это делает возможным применение данного метода для определения энергии связи позитрона в большом металлическом кластере.

Результаты данного исследования могут быть использованы в позитронной диагностике ультрадисперсных сред и, возможно, в нанотехнологиях.

§ 7. Кинетика локализации легких частиц в неоднородных средах

Ранее мы говорили, что электроны, позитроны и атомы позитрония, инжектированные в металлы, неполярные жидкости или плотные газы, могут локализоваться в вакансиях, пузырьках либо на кластерах. Кинетика процесса автолокализации позитронов рассматривалась в работе [413]. В работах [604, 627] рассмотрен механизм захвата свободных легких частиц флуктуациями плотности жидкости и кинетика перехода пузырьков в термодинамически равновесное состояние. Показано, что захват происходит

в результате неупругого резонансного рассеяния электронов на пузырьках очень малого размера — баблонах.

Кинетическая энергия электрона или позитрония, инжектированного в жидкость, обычно значительно превышает тепловую. Эта энергия быстро уменьшается в неупругих столкновениях с атомами жидкости. При низких энергиях становится важным рассеяние легких частиц флуктуациями плотности атомов. Проявлением этого является взаимодействие электронов с фононами, возможность рождения новых фононов, а также упругое и неупругое рассеяние электронов пузырьками в жидкости. Наибольший интерес для нас представляет последний из этих механизмов, суть которого заключена в следующем. В гелии, неоне, водороде флуктуации разряжения — пузырьки рассеивают электрон как потенциальные ямы. На классическом языке, при рассеянии со стороны электрона на стенки пузырька действует сила, стремящаяся увеличить размер пузырька. Движение границы пузырька приводит в движение окружающую флуктуон жидкость. Открывается новый канал обмена энергией между электронной подсистемой и жидкостью: энергия электрона обратимым образом переходит в кинетическую энергию жидкости и энергию сил поверхностного натяжения, а затем может диссипировать за счет излучения фононов.

Каковы свойства баблонов?

Этому вопросу посвящена работа [623], в которой рассмотрен пузырек в идеальной несжимаемой жидкости плотностью ρ , обладающей поверхностным натяжением τ и находящейся на линии насыщения вдали от критической точки, где плотность пара мала по сравнению с плотностью жидкости. Колебательное движение окружающей пузырек жидкости квантовано, и наименьшим квантом обладает сферически симметричное движение стенок пузырька. Поэтому при достаточно низких температурах можно ограничиться учетом лишь одной колебательной степени свободы, соответствующей радиальному движению. Вращательное движение также квантовано, причем нулевому кванту соответствует отсутствие вращения и, ограничиваясь низкими температурами, мы не будем его учитывать. Полная энергия жидкости, содержащей пузырек радиусом R , равна

$$E = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho v^2 + 4\pi\tau R^2 = E_T + E_R, \quad (15.72)$$

где $v(\mathbf{r})$ — скорость жидкости в точке \mathbf{r} , E_T и E_R — энергии поступательного и радиального движений. Движение жидкости, вследствие трансляционного перемещения пузырька и колебания

его стенок, потенциально. Поэтому скорость $v(\mathbf{r})$ может быть представлена в виде суммы скоростей отдельных движений и имеет вид [628]

$$v(\mathbf{r}) = \frac{R^3}{2r^3} \left[\frac{3\mathbf{r}(\mathbf{ur})}{r^2} - \mathbf{u} \right] + \frac{R^2}{r^2} \dot{\mathbf{R}}, \quad (15.73)$$

где \mathbf{u} — скорость центра пузырька. С учетом (15.73), получаем для энергии трансляционного движения:

$$E_T = \frac{\mathbf{P}_T^2}{2M_T}, \quad \mathbf{P}_T = M_T \mathbf{u}, \quad M_T = \frac{1}{2} M, \quad (15.74)$$

где \mathbf{P}_T , M_T — импульс и присоединенная масса трансляционного движения, а $M = 4\pi\rho R^3/3$ — масса вытесненной из пузырька жидкости. Энергия радиального движения равна

$$E_R = \frac{\mathbf{P}_R^2}{2M_R} + 4\pi\tau R^2, \quad \mathbf{P}_R = M_R \dot{\mathbf{R}}, \quad M_R = 3M, \quad (15.75)$$

где \mathbf{P}_R , M_R — импульс и присоединенная масса радиального движения.

Поступательное движение пузырька классично, а радиальное квантовано. Закон дисперсии можно определить с помощью условий квантования Бора–Зоммерфельда:

$$\oint \mathbf{P}_R d\mathbf{R} = 2\pi\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Используя (15.72), (15.74), (15.75), получаем уравнение для определения $E_n(P_T)$ в виде $\tilde{E}_n(\tilde{P}_T) = F(\tilde{P}_T^2/\tilde{E}_n^{5/2})$, где $\tilde{E}_n(X) = E_n(x)/E_n(0)$. Близкий спектр для энергии квантовых зародышей получен в [629]. При заданном n минимальной энергией $E_n(0)$ обладают покоящиеся пузырьки с $P_T = 0$. Для реальных жидкостей эта энергия сравнима с теплотой испарения атомов. Так, например, в ${}^4\text{He}$ при $T = 1,1$ К, $E_0(0) \simeq 15,5$ К, а при $T = 4,2$ К, $E_0(0) \simeq 6,5$ К. В тройной точке воды $E_0(0) \simeq 410$ К. Максимальный размер покоящегося пузырька $R_n = \sqrt{E_n(0)/4\pi\tau}$.

Кинетическая энергия электрона или позитрония, инжектированных в жидкость быстро падает в неупругих столкновениях вплоть до минимальной энергии возбуждения основного состояния жидкости. При рассеянии со стороны электрона на стенки флукуона действует сила, стремящаяся увеличить размер пузырька. Энергия электрона может переходить в кинетическую энергию жидкости и энергию сил поверхностного натяжения. При некоторых условиях потеря энергии электроном может пре-

высить его энергию до столкновения, что означает локализацию электрона.

Решение стационарной задачи об упругом рассеянии электрона на сферически симметричной потенциальной яме радиусом R и глубиной $-V_0$ хорошо известна. В нашем случае стенка пузырька может двигаться и задача не является стационарной. Однако эффективная масса стенки велика по сравнению с массой электрона m . Поэтому можно воспользоваться первым порядком временной теории возмущений и решать задачу со стационарными волновыми функциями, несмотря на то, что $\dot{R} \neq 0$. В этом случае самосогласованная система уравнений, состоящая из уравнения Шредингера и закона сохранения энергии, распадается на два квазинеzависимых уравнения. Если теперь для простоты воспользоваться моделью несжимаемой жидкости, то для ускорения границы пузырька можно получить, что

$$\ddot{R} = \frac{V_0}{M} |\Phi(R, t)|^2, \quad (15.76)$$

где Φ — радиальная волновая функция электрона. Интегрируя по всему времени рассеяния, находим среднее изменение кинетической энергии жидкости, с точностью до знака равное передаче энергии электроном при рассеянии на пузырьке:

$$\Delta\mathcal{E} = -\frac{8m^2V_0^2}{M\hbar^2k^2} \sin^4(kR + \delta_k), \quad (15.77)$$

где k — волновое число электрона, а δ_k — нулевая фаза рассеяния электрона на прямоугольной потенциальной яме. Выражение (15.77) получено в предположении s -рассеяния ($kR \ll 1$).

Передача энергии $\Delta\mathcal{E}$ имеет резонансную зависимость от R и формально $\Delta\mathcal{E} \rightarrow \infty$ при $k \rightarrow 0$. Это связано с резким увеличением времени жизни электрона на виртуальном уровне при уменьшении k . Однако решение задачи в первом порядке теории возмущений предполагает, что $|\Delta\mathcal{E}| \ll \hbar^2k^2/2m$. Поэтому, строго говоря, выражение (15.77) применимо лишь при $k^2 > k_1^2 \equiv 4m^3/2V_0/\hbar^2M_p^{1/2}$, где M_p — эффективная масса стенки резонансной полости. Для выяснения характера процесса рассеяния при $k < k_1$, необходимо решать задачу точно, что сделать аналитически вряд ли возможно. Для качественных оценок мы будем предполагать, что при $k < k_1$ рассеяние на резонансной полости ведет к локализации.

Знание значения передачи энергии $\Delta\mathcal{E}$ позволяет, решив кинетическое уравнение Больцмана, определить время локализации электронов Γ . Строго говоря, решение зависит от начальной

функции распределения электронов по энергии. Однако в сильных электрических полях \mathbf{E} , когда характерное время «размывания» функции распределения мало по сравнению с временем локализации, вид начальной функции распределения несущественен (важно только, чтобы энергии электронов превосходили $\hbar^2 k_1^2 / 2m$). В этом приближении решение кинетического уравнения Больцмана для зависимости от времени концентрации свободных электронов имеет вид $n_f \sim \exp(-t/\Gamma)$, величина Γ приведена в работах [604, 627]. Экспоненциальная зависимость от температуры связана с больцмановским фактором.

В работе [604] было измерено время автолокализации электронов в жидком неоне. Результаты этих измерений указывают на сильную зависимость от напряженности электрического поля и температуры, что находится в полном согласии с теорией.

Если бы энергия захваченных электронов или позитрония переходила бы только в кинетическую энергию жидкости и потенциальную энергию сил поверхностного натяжения, то процесс рассеяния электронов или позитрония на пузырьках был бы полностью обратим. Однако при расширении пузырька под действием электронного давления часть энергии необратимым образом отдается жидкости. Она расходуется на работу против сил вязкости и на создание звуковых или ударных волн, а в конечном счете, переходит в тепловую энергию жидкости. Для оценки можно использовать приближение, основанное на гипотезе Кирквуда–Бете, хорошо известной в теории кавитации и физике подводных взрывов [630]. В отличие от акустического приближения, согласно которому возмущения в жидкости распространяются со скоростью звука, в приближении Кирквуда–Бете считается, что возмущения распространяются со скоростью, равной сумме скорости звука и местной скорости жидкости. Результаты расчета зависимости радиуса позитрониевого пузырька в жидком ${}^4\text{He}$ [602] показывают, что период колебания оказался порядка 10^{-10} с. Скорость движения границы пузырька не превышала половины скорости звука. Уже после первого полупериода колебания практически полностью затухали. Эта оценка времени перехода позитрония в автолокализованное состояние хорошо согласуется с экспериментом [631], где установлено, что оно не превышает 10^{-10} с.

Список литературы

1. Храпак А. Г., Якубов И. Т. Электроны в плотных газах и плазме. — М.: Наука, 1981.
2. Смирнов Б. М. Кластерные ионы. — М.: Наука, 1983.
3. Непуйко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. — Киев: Наукова Думка, 1985.
4. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986.
5. Halperin W. P. // Rev. Mod. Phys. 1986. V. 58. P. 533.
6. Губин С. П. Химия кластеров. — М.: Наука, 1987.
7. Нагаев Э. Л. // УФН. 1992. Т. 162. С. 49.; Phys. Rep. 1992. V. 222. P. 201.
8. de Heer W. A. // Rev. Mod. Phys. 1993. V. 65. P. 611.
9. Brack M. // Rev. Mod. Phys. 1993. V. 65. P. 677.
10. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. — Berlin: Springer, 1995.
11. Likharev K. K. // Proc. IEEE. 1999. V. 87. P. 606.
12. Венгер Е. Ф., Гончаренко А. В., Дмитрук М. Л. Оптика малых частиц и дисперсных сред. — Киев: Наукова думка, 1999.
13. Harrison P. Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics. — Chichester: Wiley, 1999.
14. Smirnov B. M. Clusters and Small Particles. — N. Y.: Springer, 2000.
15. Валиев К. А., Кокин А. А. Квантовые компьютеры: надежды и реальность. — М.–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2002.
16. Лахно В. Д. Кластеры в физике, химии, биологии. — М.–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2002.
17. Имри Й. Введение в мезоскопическую физику. — М.: Физматлит, 2002.
18. Reimann S. M., Manninen M. // Rev. Mod. Phys. 2002. V. 74. P. 1283.
19. Di Ventra M., Evoy S., Heflin R. Introduction to Nanoscale Science and Technology. — Kluwer Academic, 2004.
20. Golubovic D. S., Pogosov W. V., Morelle M., Moshchalkov V. V. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92, id. 177904.
21. Фортвов В. Е., Храпак А. Г., Якубов И. Т. Физика неидеальной плазмы. — М.: Наука, 2004.
22. Шапник М. С. // СОЖ. 1999. № 5. С. 54.
23. Last I., Jortner J. // Phys. Rev. 2001. V. A64, id. 063201.
24. Иванов В. К., Инатов А. Н., Харченко В. А. // ЖЭТФ. 1996. Т. 109. С. 902.
25. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марч. — М.: Мир, 1987.
26. Dirac P. A. M. // Proc. Camb. Phil. Soc. 1930. V. 26. P. 376.
27. Wigner E. P., Seitz F. // Phys. Rev. 1933. V. 43. P. 804.
28. Киржниц Д. А., Лозовик Ю. Е., Шпатаковская Г. В. // УФН. 1975. Т. 117. С. 3.

29. *Ashcroft N. W., Langreth D. C.* // Phys. Rev. 1967. V. 155. P. 682.
30. *Hasegawa M., Watabe M.* // J. Phys. Soc. Jap. 1972. V. 32. P. 14.
31. *Бровман Е. Г., Каган Ю. М.* // УФН. 1974. Т. 112. С. 369.
32. *Ashcroft N. W., Stroud D.* // Sol. St. Phys. 1978. V. 33. P. 1.
33. *Коваленко Н. П., Красный Ю. П., Триггер С. А.* Статистическая теория жидких металлов. — М.: Наука, 1990.
34. *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. B864.
35. *Osaka Y.* // J. Phys. Soc. Jap. 1974. V. 36. P. 376.
36. *Mermin N. D.* // Phys. Rev. 1965. V. 137. P. A1441.
37. *Горобченко В. Д., Максимов Е. Г.* // УФН. 1980. Т. 130. С. 65.
38. *Weizsäcker C.* // Z. Phys. 1935. Т. 96. P. 431.
39. *Киржниц Д. А.* // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 115.
40. *Hodges C. H.* // Can. J. Phys. 1973. V. 51. P. 1428.
41. *Bartel J., Brack M., Durand M.* // Nucl. Phys. 1985. V. A445. P. 263.
42. *Polischuk A. Ya.* // Sol. St. Commun. 1987. V. 61. P. 193.
43. *Geldart D. J. W., Sommer E.* // Phys. Rev. 1985. V. B32. P. 7694.
44. *Duhlap E., Geldart D. J. W.* // Can. J. Phys. 1994. V. 72. P. 1.
45. *Perdew J. P.* // Physica. 1991. V. B172. P. 1.
46. *Perdew J. P., Chevary J. F., Vosko S. U., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. R., Fiolhais C.* // Phys. Rev. 1994. V. B46. P. 6671.
47. *Perdew J. P., Burke K., Wang Y.* // Phys. Rev. 1996. V. B54. P. 16533.
48. *Kohn W., Sham L. J.* // Phys. Rev. 1965. V. A140. P. 1133.
49. *Lang N. D., Kohn W.* // Phys. Rev. 1971. V. B3. P. 1215; 1973. V. B8. P. 6010.
50. *Yan Z., Perdew J. P., Korhonen T., Ziesche P.* // Phys. Rev. 1997. V. A55. P. 4601.
51. *Perdew J. P., Tran H. Q., Smith E. D.* // Phys. Rev. 1990. V. B42. P. 11627.
52. *Perdew J. P.* // Prog. Surf. Sci. 1995. V. 48. P. 245.
53. *Shuttleworth R.* // Proc. Phys. Soc. 1950. V. A63. P. 444.
54. *Cammarata R. C.* // Prog. Surf. Sci. 1994. V. 46. P. 1.
55. *Smith I. R.* // Phys. Rev. 1968. V. 181. P. 522.
56. *Фоменко В. С.* Эмиссионные свойства химических элементов и их соединений. — Киев: Наукова думка, 1980.
57. *Шпильрайн Э. Э., Якимович К. А., Тоцкий Е. Е., Тимпорт Д. Л., Фомин В. А.* Теплофизические свойства щелочных металлов. — М.: Изд-во стандартов, 1970.
58. *Allen J. W., Rice S. A.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 67. P. 5105.
59. *Pogosov V. V., Kurbatsky V. P.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. С. 350.
60. *Pogosov V. V., Shtepa O. M.* // УФЖ. 2002. Т. 47. С. 1065.
61. *Pogosov V. V., Shtepa O. M.* // Металлоф. новейшие технол. 2002. Т. 24. С. 1651.
62. *Fiolhais C., Perdew J. P.* // Phys. Rev. 1992. V. B45. P. 6207.
63. *Skriver H. L., Rosengard N. M.* // Phys. Rev. 1992. V. B46. P. 7157.
64. *Budd H., Vannimenus I.* // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. P. 1218.
65. *Lehmann D., Ziesche P.* // Sol. St. Commun. 1985. V. 56. P. 847.
66. *Ekardt W., Kunh J., Lehmann D., Ziesche P.* // Sol. St. Commun. 1987. V. 64. P. 1371.
67. *Погосов В. В.* // ФТТ. 1988. Т. 30. С. 2310.

68. *Погосов В. В.* // Поверхность. 1989. № 6. С. 7.
69. *Pogosov V. V.* // Sol. St. Commun. 1990. V. 75. P. 469.
70. *Ziesche P., Perdew J. P., Fiolhais C.* // Phys. Rev. 1994. V. B49. P. 7916.
71. *Cini M.* // J. Catal. 1975. V. 37. P. 187.
72. *Martins J. L., Car R., Buttet J.* // Surf. Sci. 1981. V. 106. P. 265.
73. *Snider D. R., Sorbello R. S.* // Sol. St. Commun. 1983. V. 47. P. 845.
74. *Ekardt W.* // Phys. Rev. 1984. V. B29. P. 1558.
75. *Нагаев Э. Л.* // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 1439.
76. *Fisher M. P. A., Wortis M.* // Phys. Rev. 1984. V. B29. P. 6252.
77. *Погосов В. В.* // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ. — М.: ИВТАН, 1989. № 5(79). С. 4.
78. *Boustani I., Pewestof W., Funtucci P. et al.* // Phys. Rev. 1987. V. 35. P. 9437.
79. *Montano P. A., Shenoy G. K., Alp E. E. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 2076.
80. *Mananes A., Alonso J. A., Lammers U., Borstel G.* // Phys. Rev. 1991. V. B44. P. 7273.
81. *Glossman M. D., Iniguez M. P., Alonso J. A.* // Z. Phys. 1992. V. D22. P. 541.
82. *Montano P. A., Purdum H., Shenoy G. K. et al.* // Surf. Sci. 1985. V. 156. P. 228.
83. *Montano P. A., Schulze W., Tesche B. et al.* // Phys. Rev. 1984. V. B30. P. 672.
84. *Makov G., Nitzan A.* // Phys. Rev. 1993. V. B47. P. 2301.
85. *Ziesche P., Puska M. J., Korhonen T., Nieminen R. M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 9049.
86. *Engel E., Perdew J. P.* // Phys. Rev. 1991. V. B43. P. 1331.
87. *Rubio A., Balbas L. C., Alonso J. A.* // Physica B. 1990. V. 167. P. 19.
88. *Seidl M., Meiwes-Broer K. H., Brack M.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 1295.
89. *Jiang P., Jona F., Marcus P. M.* // Phys. Rev. 1987. V. B36. P. 6336.
90. *Ishii Y.* // Sol. St. Commun. 1987. V. 61. P. 227.
91. *Григорьева Л. К., Лидоренко Н. С., Нагаев Э. Л., Чирик С. П.* // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 1517.
92. *Горчаков В. И., Нагаев Э. Л.* // ЖЭТФ. 1991. Т. 99. С. 1518.
93. *Glossman M. D., Alonso J. A., Iniguez M. P.* // Phys. Rev. 1993. V. B47. P. 4747.
94. *Makov G., Nitzan A.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 9024.
95. *Brack M.* // Sci. Amer. 1997. V. 277. P. 30.
96. *Perdew J. P., Brajczewska M., Fiolhais C.* // Sol. St. Commun. 1993. V. 88. P. 795.
97. *Snider D. R., Sorbello R. S.* // Phys. Rev. 1983. V. B28. P. 5702.
98. *Куркина Л. И.* // ФТТ. 2001. Т. 436. С. 759.
99. *Kreibig U., Genzel L.* // Surf. Sci. 1985. V. 156. P. 678.
100. *Christensen O. B.* // Phys. Rev. 1994. V. B50. P. 349.
101. *Meier P., Brack M., Creagh S. C.* // Z. Phys. 1997. V. D41. P. 281.
102. *Kurkina L. I., Farberovich O. V.* // Sol. St. Commun. 1996. V. 98. P. 469.; ФТТ. 1996. Т. 38. С. 1416.

103. Bréchnignac C., Cahuzac Ph., Kebaïli N. et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 3916.
104. Bréchnignac C., Cahuzac Ph., Leygnier J., Sarfati A. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 2036.
105. Lushnikov A.A., Maksimenko V.V., Simonov A.J. In «Electromagnetic Surface Modes» / A.D. Boardman, ed. — N. Y.: Wiley, 1982.
106. Seidl M., Perdew J.P. // Phys. Rev. 1994. V. B50. P. 5744.
107. Likalter A.A. // Phys. Rev. 1996. V. B53. V. 53. P. 4386.
108. Смирнов Б.М. // УФН. 1994. Т. 164. С. 665.
109. Wong K., Vongehr S., Kresin V.V. // Phys. Rev. 2003. V. B67. 035406.
110. Kappes M.M., Schär M., Radi P., Schumacher E. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 1863.
111. Mahan G.D., Schaich W.L. // Phys. Rev. 1974. V. B10. P. 2647.
112. Iakubov I.T., Khrapak A.G., Podlubny L.I., Pogosov V.V. // Sol. St. Commun. 1985. V. 53. P. 427.
113. Pogosov V.V. // Sol. St. Commun. 1992. V. 81. P. 129.
114. Kiejna A., Ziesche P., Kashner R. // Phys. Rev. 1993. V. B48. P. 4811.
115. Pogosov V.V. // Vacuum. 1995. V. 46. P. 455.
116. Iakubov I.T., Pogosov V.V. // Physica. 1995. V. A214. P. 287.
117. Погосов В.В., Якубов И.Т. // ФТТ. 1995. Т. 37. С. 1369.
118. Alonso J.A., March N.M. // Surf. Sci. 1985. V. 160. P. 509.
119. Погосов В.В., Подлубный Л.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т. // Поверхность. 1986. № 8. С. 115.
120. Utreras-Diaz C.A. // Phys. Rev. 1987. V. B36. P. 1785.
121. Smith J.R. // J. Am. Inst. Aer. Astr. 1965. V. 3. P. 648.
122. Wood D.M. // Phys. Rev. 1981. V. 46. P. 749.
123. Mewies-Broer K.H. // Hyperfine Interactions. 1994. V. 89. P. 263.
124. Koopmans T.C. // Physica. 1933. V. 1. P. 104.
125. Perdew J.P. // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 6175.
126. Perdew J.P., Levy M. // Phys. Rev. 1997. V. B56. P. 16021.
127. Ziesche P. In «Density Fuctional Theory» / E.K.U Gross, R.H. Dreizler, eds. N.Y.: Plenum, 1995. P. 559.
128. Kappes M.M., Radi P., Schär M., Schumacher E. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 119. P. 11.
129. Walstedt R.E., Bell R.F. // Phys. Rev. 1986. V. A33. P. 2830.
130. Schriver K.E., Persson J.L., Honea E.C., Whetten R.L. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 2539.
131. Погосов В.В. // ФТТ. 1995. Т. 37. С. 2807.
132. Погосов В.В. // Изв. АН, сер. физ. 1996. Т. 60. С. 91.
133. Kiejna A., Pogosov V.V. // J. Phys.: Cond. Matter. 1996. V. 8. P. 4245.
134. Seidl M., Perdew J.P., Brajczewska M., Fiolhais C. // Phys. Rev. 1997. V. B55. P. 13288; J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 8182.
135. Wong K., Tikhonov G., Kresin V.V. // Phys. Rev. 2002. V. B66, id. 125401.
136. Akola J., Rytönen A., Häkkinen H., Manninen M. // Eur. Phys. J. 2000. V. D9. P. 93.
137. Schlipper R., Rusche R., von Issendorff B., Haberland H. // Appl. Phys. 2001. V. A72. P. 255.

138. Maier M., Hoffmann M.A., von Issendorff B. // New J. Phys. 2003. V. 5. P. 3.1.
139. Jeschke H.O., Garcia M.E., Bennemann K.H. // Phys. Rev. 1996. V. A54. P. R4601.
140. Bonin K.D., Kresin V.V. Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters. — World Scientific, 1997.
141. Ekardt W. // Phys. Rev. 1985. V. B31. P. 6360.
142. Stampfli P., Bennemann K.H. // Phys. Rev. 1989. V. A39. P. 1067.
143. Mie G. // Ann. Phys. 1908. V. 25. P. 377.
144. Penzar Z., Ekardt W., Rubio A. // Phys. Rev. 1990. V. B42. P. 5040.
145. Dam N., Saunders W.A. // Z. Phys. 1991. V. D19. P. 85.
146. Martin T.P., Näher U., Schaber H., Zimmermann U. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 2322.
147. Кривицов А.М., Морозов Н.Ф. // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 2158.
148. Магомедов М.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 924.
149. Фортос В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А. и др. // УФН. 2004. Т. 174. С. 495.
150. Борзяк П.Г., Горбань С.А., Григорьева Л.К., Нагаев Э.Л., Ненийко С.А., Чирик С.П. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 623.
151. Sattler K., Mühlbach J., Echt O. et al. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 42. P. 160.
152. Saunders W.A. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 3046.
153. Saunders W.A., Dam N. // Z. Phys. 1991. V. D20. P. 111.
154. Katakuse I., Ito H., Ichihara T. // Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process. 1990. V. 97. P. 47.
155. Martin T.P., Näher U., Gölich H., Lange T. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 196. P. 113.
156. Bréchnignac C., Cahuzac P., Carlier F. et al. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 64. P. 2893.
157. Yannouleas C., Landman U., Herlet A. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 2996.
158. Давыдов С.Ю. // ЖТФ. 1979. Т. 49. С. 211.
159. Литвинов Е.А., Мулюков Р.Р., Зубаиров Л.Р., Юмагузин Ю.М., Ивченко В.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. С. 96.
160. Witteborn F.C., Fairbank W.N. // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 19. P. 1049.
161. Коган Ш.М. // УФН. 1971. Т. 105. С. 157.
162. Craig P.P. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. P. 700.
163. Минц Р.И., Мелехин В.П., Партенский М.Б. // ФТТ. 1974. Т. 16. С. 3584.
164. Погосов В.В., Левитин В.В., Лоскутов С.В. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. С. 14.
165. Левитин В.В., Лоскутов С.В., Погосов В.В. // ФММ. 1990. № 9. С. 73.
166. Лоскутов С.В., Левитин В.В., Погосов В.В. // Поверхность. 1992. № 8. С. 121.
167. Лоскутов С.В. // ФММ. 1998. Т. 86. С. 149.
168. Beams J.W. // Phys. Rev. Lett. 1969. Т. 21. P. 1093.
169. Harrison W.A. // Phys. Rev. 1969. V. 180. P. 1606.
170. Кулюпин Ю.А., Ненийко С.А. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 2747.
171. Levitin V.V., Loskutov S.V., Pravda M.I., Serpetzky B.A. // Sol. St. Commun. 1994. V. 92. P. 973.

172. Резник А.И., Руденко А.И. // Изв. АН, сер. физ. 1982. Т. 47. С. 1282.
 173. Зенгуил Э. Физика поверхности. — М.: Мир, 1990.
 174. Пелещак Р.М., Лукиянец Б.А. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. С. 37.
 175. Levitin V. V., Loskutov S. V., Pravda M. I., Serpetsky B. A. // Nondestr. Test. Eval. 2001. V. 17. P. 79.
 176. Li W., Li D. Y. // Phil. Mag. 2004. V. 84. P. 3717.
 177. Li W., Li D. Y. // Phys. Stat. Sol. 2004. V. a201. P. 2005.
 178. Kiejna A., Wojciechowski K. F. Metal Surface Electron Physics, Pergamon. — Oxford, 1996.
 179. Bottlomey D. J., Ogino T. // Phys. Rev. 2001. V. B63, id. 165412.
 180. Sanfeld A., Steinchen A. // Surf. Sci. 2000. V. 463. P. 157.
 181. Гохштейн А. Ю. // Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 1956; Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. — М.: Наука, 1976.
 182. A. Kiejna P., Ziesche P. // Sol. St. Commun. 1993. V. 88. P. 143.
 183. Feibelman P. J. // Phys. Rev. 1994. V. 50. P. 1908.
 184. Perdew J. P., Wang Y., Engel E. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 508.
 185. Pogosov V. V. // Sol. St. Commun. 1994. V. 89. P. 1017.
 186. Langmuir I. // Chem. Rev. 1933. V. 13. P. 147.
 187. Sahni V., Solomatin A. // Adv. Quant. Chem. 1999. V. 33. P. 241.
 188. Shore H. B., Rose J. H. // Phys. Rev. 1999. V. B59. P. 10458.
 189. Kiejna A., Pogosov V. V. // Phys. Rev. 2000. V. B62. P. 10445.
 190. Ashcroft N. W., Mermin N. D. Solid State Physics. — Holt: Rinehart and Winston, 1976.
 191. Smoluchowski R. // Phys. Rev. 1941. V. 60. P. 661.
 192. Kiejna A. // Prog. Surf. Sci. 1999. V. 61. P. 85.
 193. Tupizin I. I., Abarenkov I. V. // Phys. Stat. Sol. 1977. V. b82. P. 99.
 194. Theophilou A. K., Modinos A. // Phys. Rev. V. B6. P. 81.
 195. Krans J. M., van Ruitenbeek J. M., Fisun V. V., Yanson I. K., de Jongh L. J. // Nature. 1995. V. 375. P. 767.
 196. Rubio G., Agrait N., Viera S. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 2302.
 197. Blom S., Olin H., Costa-Krämer J. L., Garcia N., Jonson M., Serena P. A., Shekhter R. I. // Phys. Rev. 1998. V. B57. P. 8830.
 198. Zabala N., Puska M. J., Nieminen R. M. // Phys. Rev. 1999. V. 59. 12652.
 199. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. — М.: Наука, 1973.
 200. Seperley D. M., Alder B. J. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 510.
 201. Perdew J. P., Zunger A. // Phys. Rev. 1981. V. B23. P. 5048.
 202. Pitarke J. M., Equiluz A. G. // Phys. Rev. 1998. V. B57. P. 6329.
 203. Manninen M., Nieminen R., Hautojärvi P., Arponen J. // Phys. Rev. 1975. V. B12. P. 4012.
 204. Auer J., Krotscheck E. // Comput. Phys. Commun. 1999. V. 118. P. 139.
 205. Таблицы физических величин / Под ред. И. К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976.
 206. Tyson W. R., Miller W. A. // Surf. Sci. 1977. V. 62. P. 267.
 207. De Boer F. R., Boom R., Mattens W. C. M., Miedema A. R., Niessen A. K. Cohesion in Metals. — Amsterdam: North-Holland, 1988.
 208. Michaelson H. B. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 4729.

209. Moore C. E. (1970) Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analysis of Optical Spectra, Natl. Bur. Stand. (U. S.), Nat. Stand. Ref. Data Ser. № 34 (U. S. GPO, Washington, D. C.).
 210. Hotoy H., Lineberger W. C. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. P. 731.
 211. Needs R. J., Godfrey M. J. // Phys. Rev. V. B42. P. 10933.
 212. Tiller W. A., Ciraci S., Batra I. P. // Surf. Sci. 1977. V. 65. P. 173.
 213. Needs R. J., Mansfield M. // J. Phys.: Cond. Matter. 1989. V. 1. P. 7555.
 214. Linford R. G., Mitchel L. A., Osgood C., Williams M. P. // Surf. Sci. 1989. V. 219. P. 341.
 215. Лифшиц И. М., Розенцвейг Л. Н. // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. С. 967.
 216. Дрейзин Ю. А., Дыхне А. М., Лисовская Т. Ю. // ФТТ. 1989. Т. 31. P. 244.
 217. Духне А. М., Каганова И. М. // Phys. Rep. 1997. V. 288. P. 263.
 218. Isichenko M. B. // Rev. Mod. Phys. 1992. V. 64. P. 961.
 219. Kitada M. // <http://lt.px.tsukuba.ac.jp/users/kitada>.
 220. Durakiewicz T., Arko A. J., Joyce J. J. et al. // Surf. Sci. 2001. V. 478. P. 72.
 221. Модинос А. Авто-, термо- и вторичная эмиссионная спектроскопия / Под ред. Г. Н. Фурсей. — М.: Наука, 1990.
 222. Фурсей Г. Н. // СОЖ. 2000. № 6. С. 96.
 223. Hirose K., Tsukada M. // Phys. Rev. 1995. V. B51. P. 5278.
 224. Пелещак Р. М., Лукиянец Б. А., Зебря Г. Г. // ФТП. 2000. Т. 34. С. 1223.
 225. Suzuki S., Bower C., Watanabe Y., Zhou O. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 4007.
 226. Елецкий А. В. // УФН. 2002. Т. 172. С. 401.
 227. Булашевич К. А., Роткин В. В. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 75. С. 239.
 228. Näher U., Bjornholm S., Frauendorf S., Garcias F., Guet C. // Phys. Rep. 1997. V. 285. P. 245.
 229. Näher U., Göhlich H., Lange T., Martin T. P. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 3416.
 230. Yannouleas C., Landman U., Bréchnignac C., Cahuzac Ph., Concina B., Leygnier J. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89, id. 173403.
 231. Duft D., Lebius H., Huber B. A., Guet C., Leisner T. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89, id. 084503.
 232. Батыгин В. В., Топтыгин И. Н. Современная электродинамика. Ч. 1. Микроскопическая теория. — М.-Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2003.
 233. Hoffmann M. A., Wrigge G., von Issendorff B. // Phys. Rev. 2002. V. B66, id. 041404(R).
 234. Ivanov V. K. // Radiation Physics and Chemistry. 2004. V. 70. P. 345.
 235. Strutinsky V. M. // Nucl. Phys. 1968. V. A122. P. 1.
 236. Strutinsky V. M., Magnier A. G., Ofengenden S. R., Døssing T. // Z. Phys. 1977. V. A283. P. 269.
 237. Brack M., Bhaduri R. K. Semiclassical Physics. — Reading: Addison and Wesley, 1997.
 238. Tomànek D., Mukherjee S., Bennemann K. H. // Phys. Rev. 1983. V. B28. P. 665.
 239. Mukherjee S., Bennemann K. H. // Surf. Sci. 1985. V. 156. P. 580.
 240. Brechnignac C., Cahuzac P., Carlier F., de Frutos M., Leygnier J. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 64. P. 2893.
 241. Huda M. N., Ray A. K. // Phys. Rev. 2003. V. A67, id. 013201.

242. Zettergren H., Schmidt H. T., Cederquist H., Jensen J., Tomita S., Hvelplund P., Lebius H., Huber B. A. // Phys. Rev. 2002. V. A66, id. 032710.
243. Nanda K.K., Sahu S.N., Behera S.N. // Phys. Rev. 2002. V. A66, id. 013208.
244. Hervieux P.-A., Madjet M.E., Benali H. // Phys. Rev. 2002. V. A65, id. 023202.
245. Kasperovich V., Tikhonov G., Wong K., Brockhaus P., Kresin V. V. // Phys. Rev. 1999. V. A60. P. 3071.
246. Chandezon F., Tomita S., Cormier D., Grubling P., Guet C., Lebius H., Pesnelle A., Huber B. A. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87, id. 153402.
247. Blaise P., Blundell S. A., Guet C., Zope R. R. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87, id. 063401.
248. Krückeberg S., Dietrich G., Lützenkirchen K., Schweikhard L., Ziegler J. // Phys. Rev. 1999. V. A60. P. 1251.
249. Bréchignac C., Cahuzac Ph., Kébaïli N., Leygnier J. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 81. P. 4612.
250. Pavloff N., Schmit C. // Phys. Rev. 1998. V. B58. P. 4942.
251. Fröbrich P. // J. Phys. 1997. V. G23. P. 1439.
252. Pogosov V. V., Kurbatsky V. P., Vasuytin E. V. // Phys. Rev. 2005. V. B71. id. 195410.
253. Васютин Е. В., Погосов В. В. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 1861.
254. Last I., Levy Y., Jortner J. // PNAS. 2002. V. 99. P. 9107.
255. Last I., Schek I., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 6685.
256. Hidmi H. I., Gross D. H. E., Jaqaman H. R. // Eur. Phys. J. 2002. V. D20. P. 87.
257. Last I., Jortner J. // Phys. Rev. 2000. V. A62, id. 013201.
258. Rayami M. // arXiv:physics/0112022. V. 1.
259. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1. — М.: Мир, 1974.
260. Kawabata A., Kubo R. // J. Soc. Jap. 1966. V. 21. P. 17.
261. Мигдал А. Б. Качественные методы в квантовой теории. — М.: Наука, 1975.
262. Yannouleas C., Landman U., Herlert A., Schweikhard L. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 2996.
263. Garron R. // Ann. Phys. 1965. V. 10, № 9/10. P. 595.
264. Saunders W. A. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 64. P. 3046.
265. Рожанский И. В., Закгейм Д. А., Василевская Т. Н., Гуревич С. А. // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 892.
266. Новиков В. В., Войцеховский К. В. // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 1963.
267. Григорьев Е. И., Воронцов П. С., Завьялов С. А., Чвалун С. Н. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. С. 15.
268. Коропов А. В. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 1460.
269. Баскин Э. М., Энтин М. В. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70. С. 510.
270. Погосов В. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. С. 2456.
271. Белл Дж. Ф. Экспериментальные основы механики твердых тел. Ч. I (Малые деформации). — М.: Наука, 1984. С. 505. [Bell J. F. In «Encyclopedia of Physics» (Chief Ed. S. Flügge), Vol. VIa / 1 (Mechanics of Solids I), Ed. C. Truesdell, Berlin: Springer-Verlag, 1973].
272. Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. С. 1569.
273. Зароченцов Е. В., Орел С. М., Теплов С. В. // ФТТ. 1980. Т. 22. С. 24.

274. Зароченцов Е. В., Орел С. М. // ФММ. 1984. Т. 58. С. 31.
275. Schaaß T. G., Shafiqullin M. N., Houry J. T., Vezmar I., Whetten R. L., Cullen W. G., First P. N., Gutiérrez-Wing C., Ascensio J., Jose-Yacamán M. J. // J. Phys. Chem. 1997. V. B101. P. 7885.
276. Shvartsburg A. A., Hudgins R. R., Dugourd P., Jarrold M. F. // Chem Soc. Rev. 2001. V. 30. P. 26.
277. Артемьев А. А., Якубов И. Т. // ТВТ. 1990. Т. 28. С. 1064.
278. Куркина Л. И. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 538.
279. Granqvist C. G., Buhrman R. A., Wyns J., Sievers A. J. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 625.
280. Carr G., Henry R., Russell N., Garland J., Tanner D. B. // Phys. Rev. 1981. V. B24. P. 777.
281. Бондарь Е. А. // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 76. С. 414.
282. Tae Won Noh, Sung-Ik Lee, Gaines I. R. // Phys. Rev. 1986. V. B33. P. 1401.
283. Kim Y., Tanner D. // Phys. Rev. 1989. V. B39. P. 3585.
284. Devaty R. P. // Physica. 1989. V. A157. P. 262.
285. Горьков Л. П., Элиашберг Г. М. // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. С. 1407.
286. Манькин Э. А., Полужтков П. П., Рубежный Ю. Г. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 2117.
287. Лушников А. А., Максименко В. В., Симонов А. Я. // ФТТ. 1978. Т. 20. С. 505.
288. Лескисс А. Г., Пастернак В. Е., Юшканов А. А. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 310.
289. Wood D. M., Ashcroft N. W. // Phys. Rev. 1982. V. B25. P. 6255.
290. Мальшуков А. Г. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 700.
291. Faraci G., Pennisi A. P., Privitera V., Burtsher H., Schmidt-Ott A. // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 10542.
292. Bürtcher H., Schmidt-Ott A., Siegmann H. C. // Z. Phys. 1984. V. B56. P. 197.
293. Соколов А. В. Оптические свойства металлов. — М.: Наука, 1961.
294. Погосов В. В. // Металлоф. новейшие технол. 2000. Т. 22. С. 40.
295. Курбацкий В. П., Погосов В. В. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. С. 84.
296. Mie G. // Annal. Phys. 1908. V. 25. P. 25.
297. Томчук П. М., Томчук Б. П. // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. С. 661.
298. Plyukhin A. V., Sarychev A. K., Dykhne A. M. // Phys. Rev. 1999. V. B59. P. 1685.
299. Simanek E. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. P. 1161.
300. Большов Л. А., Напартович А. П., Наумовец А. Г., Федорус А. Г. // УФН. 1977. Т. 122. С. 125.
301. Ando T., Fowler A. B., Stern F. // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. P. 437.
302. Гайдюков Ю. П. // УФН. 1984. Т. 142. С. 571.
303. Люксюттов И. Ф., Наумовец А. Г., Покровский В. Л. Двумерные кристаллы. — Киев: Наукова Думка, 1988 (Lyukcyutov I. F., Naumovets A. G., Pokrovsky V. L. Two-dimensional crystals. Boston: Academic Press, 1992).
304. Shik A. Quantum Wells: Physics and Electronics of Two-Dimensional Systems. — London: World Scientific, 1997.
305. Глушко Е. Я. // ФНТ. 1997. Т. 23. С. 1106.

306. *Hirasawa M., Katsumoto S., Endo A., Iye Y.* // Physica. 1998. V. B249-251. P. 252.
307. *Kouwenhoven L.P., Oosterkamp T.H., Tarucha S. et al.* // Physica 1998. V. B249-251. P. 191.
308. *Califano M., Harrison P.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 5054.
309. Technology Roadmap for Nanoelectronics, Compañ, ed. European Commission IST programme Future and Emerging Technologies, Second Edition. — Belgium, 2000.
310. *Магарилл Л.Н., Романов Д.А., Чаплик А.В.* // УФН. 2000. Т. 170. С. 325.
311. *Баграев Н.Т., Буравлев А.Д., Иванов В.К. и др.* // ФТП. 2000. Т. 34. С. 846.
312. *Баграев Н.Т., Иванов В.К., Клячкин Л.Е. и др.* // ФТП. 2000. Т. 34. С. 737.
313. *Баграев Н.Т., Гельхофф В., Иванов В.К. и др.* // ФТП. 2000. Т. 34. С. 477.
314. *Бурдов В.А.* // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. С. 481.
315. *Баграев Н.Т., Буравлев А.Д., Клячкин Л.Е. и др.* // ФТП. 2002. Т. 36. С. 462.
316. *Шельх И.А., Баграев Н.Т., Иванов В.К., Клячкин Л.Е.* // ФТП. 2002. Т. 36. С. 70.
317. *Paggel J.J., Wei C.M., Chou M.Y., Luh D.-A., Miller T., Chiang T.-C.* // Phys. Rev. 2002. V. B66, id. 233403.
318. *Ogando E., Zabala N., Chulkov E.V., Puska, M.J.* // Phys. Rev. 2004. V. B69, id. 153410 (arXiv:cond-mat/0310533, cond-mat/0407135).
319. *Van Wees B. J., van Houten H., Beenakker C. W. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 848.
320. *Wharam D.A., Thornton T.J., Newbury R. et al.* // J. Phys. 1988. V. C. 21. L209.
321. *Ludoph B., van Ruitenbeek J.M.* // Phys. Rev. 1999. V. B59. P. 12290.
322. *Landauer R.* // J. Phys.: Cond. Matter. 1989. V. 1. P. 8099.
323. *Polyanovsky V.M.* // J. Phys.: Cond. Matter. 1992. V. 4. L185.
324. *Глазман Л.И., Лесовик Г.Б., Хмельницкий Д.Е., Шехтер Р.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 218.
325. *Lang N.D.* // Phys. Rev. 1995. V. B52. P. 5335.
326. *Martins J.M., Nahum M.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 904.
327. *Bogachek E.N., Scherbakov A.G., Landman U.* // Phys. Rev. 1996. V. B54. 11094(R).
328. *Gutierrez R., Fagas G., Cuniberti G., Grossmann F. et al.* // Phys. Rev. 2002. V. B65, id. 113410.
329. *Palacios J.J., Pérez-Jiménez A.J., Louis E. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90, id. 106801.
330. *Rogers III J.P., Cutler P.H., Feuchtwang T.E., Lucas A.A.* // Surf. Sci. 1987. V. 181. P. 436.
331. *Москалец М.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. С. 702.
332. *Van Ruitenbeek J.M., Devoret M.H., Esteve D., Urbina C.* // Phys. Rev. 1997. V. B56. P. 12566.
333. *Stafford C.A., Baeriswyl D., Bürki J.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 2863.
334. *Томчук П.М.* // УФЖ. 2002. Т. 47. P. 833.

335. *Untiedt C., Rubio G., Vieira S., Agrañit N.* // Phys. Rev. 1997. V. B56. P. 2154.
336. *Rubio-Bollinger G., Bahn S.R., Agrañit N. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87, id. 026101.
337. *Schulie F.K.* // Surf. Sci. 1976. V. 55. P. 427.
338. *Габович А.М., Ильченко Л.Г., Пашицкий Э.А.* // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 1683.
339. *Feibelman P.J., Hamann D.R.* // Phys. Rev. 1984. V. B29. P. 6463.
340. *Boettger J.C.* // Phys. Rev. 196. V. B53. P. 13133.
341. *Kiejna A., Peisert J., Scharoch P.* // Surf. Sci. 1999. V. 432. P. 54.
342. *Zabala N., Puska M.J., Nieminen R.M.* // Phys. Rev. 1999. V. B59. P. 12652.
343. *Sarria I., Henriques C., Fiolhais C., Pitarke J.M.* // Phys. Rev. 2000. V. B62. P. 1699.
344. *Ogano E., Zabala N., Puska M.J.* // Nanotechnology. 2002. V. 13. P. 363.
345. *Курбацкий В.П., Погосов В.В.* // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 526; Vacuum. 2004. V. 74. P. 185.
346. *Pogosov V.V., Kotlyarov D.P., Mileschkina N.V. et al.* // Phys. Low-Dim. Struct. 2000. V. 7/8. P. 91.
347. *Pogosov V.V., Kotlyarov D.P., Kiejna A., Wojciechowski K.F.* // Surf. Sci. 2001. V. 472. P. 172.
348. *Котляров Д.П., Погосов В.В., Штена А.Н.* // ФММ. 2002. Т. 94. С. 5.
349. *Pogosov V.V., Kurbatsky V.P., Kotlyarov D.P., Kiejna A.* // УФЖ. 2004. Т. 49. С. 167.
350. *Смогунов А.Н., Куркина Л.И., Фарберович О.В.* // ФТТ. 2000. Т. 42. С. 1848.
351. *Kotsos B.A., Grypeos M.E.* // Physica. 1997. V. B229. P. 173.
352. *Brandbyge M., Mozos J.-L., Ordejon P., Taylor J., Stokbro K.* // Phys. Rev. 2002. V. B65, id. 165401.
353. *Di Ventra M., Chen Y.-C., Todorov T.N.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92, id. 176803.
354. *Halas S., Durakiewicz T* // J. Phys.: Cond. Matter. 1998. V. 10. P. 10815.
355. *Brodie I.* // Phys. Rev. 1995. V. B51. P. 13660.
356. *Durakiewicz T., Arko A.J., Joyce J.J., Moore D.P., Halas S.* // Surf. Sci. 2001. V. 478. P. 72.
357. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука, 1959.
358. *Васильев Б.В., Любошиц В.Л.* // УФН. 1994. Т. 164. С. 367.
359. *Федоров А.С., Иванов Ю.С., Муратчаев С.А., Емельянов В.В.* // Радиотехника и электроника. 2002. Т. 47. С. 1394.
360. *Agrañit N., Yeyati A.L., van Ruitenbeek J.M.* // Phys. Rep. 2003. V. 377. P. 81.
361. *Шехтер Р.И.* // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 1410.
362. *Кулик И.О., Шехтер Р.И.* // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 623.
363. *Кузьмин Л.С., Лихарев К.К.* // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 389.
364. *Назаров Ю.В.* // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 975.
365. *Averin D.V., Korotkov A.N., Likharev K.K.* // Phys. Rev. 1991. V. B44. P. 6199.
366. *Korotkov A.N., Nazarov Yu. V.* // Physica. 1991. V. B173. P. 217.

367. Korotkov A. N. // Phys. Rev. 1994. V. B49. P. 16518; V. B50. P. 17674.
368. Солдатов Е. С., Ханин В. В., Трифонов А. С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 64. С. 510.
369. Солдатов Е. С., Ханин В. В., Трифонов А. С. и др. // УФН. 1998. Т. 168. С. 217.
370. Korotkov A. N., Likharev K. K. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 6114.
371. Неизвестный И. Г., Соколова О. В., Шамирян Д. Г. // Микроэлектроника. 1999. Т. 28. С. 83; С. 163.
372. Абрамов И. И., Новик Е. Г. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. С. 63; Микроэлектроника. 2000. Т. 29. С. 197.
373. Кислов В. В., Колесов В. В., Таранов И. В. // Радиотехника и электроника. 2002. Т. 47. С. 1385.
374. Proc. 7-th Intern. Conf. Nanometer-Scale Science and Technology+21-st Europ. Conf. Surf. Sci. «NANO-7, ECOSS-21», Malto, Sweden, 2002.
375. Ohgi T., Fujita D. // Phys. Rev. 2002. V. B66. id. 115410.
376. Matsumoto K., Ishii M., Segawa K. et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 34.
377. Lu W., Ji Z., Pfeiffer L., West K. W., Rimberg A. J. // Nature. 2003. V. 423. P. 422.
378. Wang J., Guo H., Mozos J.-L. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 4277.
379. König J., Schöeller H. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 4277.
380. Sabin J. R., Trickey S. B., Appell P. C., Oddershede J. // Int. J. Quant. Chem. 2000. V. 77. P. 358.
381. Li P. W., Liao W. M., Kuo D. M. T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 1532.
382. Cimpoiasu E., Tolpygo S. K., Liu X. et al. // cond-mat/0402092.
383. Schleser R., Ruh E., Ihn T., Ensslin K., Driscoll D. C., Gossard A. C. // (cond-mat/0406568).
384. Beenakker C. W. J. // Phys. Rev. 1991. V. 44. P. 1646.
385. Kaplan D. M., Sverdlov V. A., Likharev K. K. // Phys. Rev. 2003. V. B68, id. 045321.
386. Stratton R. // Phys. Rev. 1962. V. 125. P. 67.
387. Conley J. W., Duke C. B., Mahan G. D., Tiemann J. J. // Phys. Rev. 1966. V. 150. P. 466.
388. von Delft J., Ralph D. C. // Ibidem. 2001. V. 345. P. 61.
389. Gubin S. P., Gulayev Yu. V., Khomutov G. B. et al. // Nanotechnology. 2002. V. 13, № 2. P. 185–194.
390. Shorokhov V. V., Soldatov E. S., Snigirev O. V. // Thin Solid Films. 2004. V. 464–465. P. 445–451.
391. Ohgi T., Sheng H.-Y., Dong Z.-C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 2453.
392. Ohgi T., Sakotsubo Y., Ootuka Y., Fujita D. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 604.
393. Hou J. G., Wang B., Yang J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 5321; V. 87, id. 049903.
394. Wang J., Guo H., Mozos J.-L. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 4277.
395. Азбель М. Я. // УФН. 1998. Т. 168, № 6. С. 613–623.
396. Бахвалов Н. С., Казака Г. С., Лухарев К. К., Сердюкова С. И. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95, № 3. С. 1010–1021.

397. Parthasarathy R., Lin X.-M., Etteto K. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92, id. 076801.
398. Лафлин Р. Б. // УФН. 2000. Т. 170, № 3. С. 292–303.
399. Погосов В. В., Васютин Е. В. // ФХТТ. 2005. Т. 6. С. 299.
400. Fedichkin L., Fedorov A. // Phys. Rev. 2004. V. A69, id. 032311.
401. Опенов Л. А. // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. С. 973.
402. Фудзита С. Введение в неравновесную квантовую статистическую механику / Пер. с англ. М.: Мир, 1969. — 207 с.
403. Аверин Д. В., Коротков А. Н. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 1661.
404. Millo O., Katz D., Steiner D. et al. // Nanotechnology. 2004. V. 15. R1.
405. Brack M., Genzken O., Hansen K. // Z. Phys. 1991. V. D21. P. 65.
406. Погосов В. В., Васютин Е. В., Курбацкий В. П., Коротун А. В. // ФТТ (в печати).
407. Boyen H.-G., Ethirajan A., Kastle G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94, id. 016804.
408. Puska M. J., Nieminen R. M. // Rev. Mod. Phys. 1994. V. 66. P. 841.
409. Positrons in solids / P. Hautojärvi, ed. — Berlin–Heidelberg–N. Y.: Springer-Verlag, 1979.
410. Трусов Л. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 2061.
411. Schultz P. J., Lynn K. G. // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. P. 3.
412. Гольтыев О. М., Осадчиев В. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. С. 1801.
413. Mc Mullen T., Stott M. J. // Phys. Rev. 1990. V. B42. P. 1910.
414. Jensen K. O., Walker A. B. // J. Phys.: Cond. Matter. 1992. V. 4. P. 1973.
415. Seeger A., Vanhart F. // Phys. Stat. Sol. 1987. V. a102. P. 171.
416. Валиев К. А., Гольданский В. И., Новиков Ю. А., Раков А. В., Филимонов М. К., Шантарович В. П. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 296.
417. Новиков Ю. А., Пендюрин В. А., Раков Ф. В., Шантарович В. П. // Поверхность. 1990. № 3. С. 110.
418. Nielsen B., Lynn K. G., Chen Y.-C. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 1789.
419. Fischer D. A., Lynn K. G., Gidley D. W. // Phys. Rev. 1986. V. B33. P. 4479.
420. Jibaly M., Kaymen A. R., Chun L., Mehl D. Weiss A. In «Positron Annihilation» (Material Science Forum) / Zs. Kajcsos, Cs. Szeles, eds. Aedermannsdorf–Switzerland: Trans Tech Publications. 1995. V. 105–110. Pt. — 3 P. 1399.
421. Mills A. P. In «Positron Solid State Physics» / W. Brandt, A. Dupasquier, ed. — Amsterdam: North-Holland, 1983. P. 432.
422. Huomo H., Vehanen A., Bentzon M. D., Hautojarvi P. // Phys. Rev. 1987. V. B35. P. 8252.
423. Mills A. P., Pfeiffer Jr. L., Platzman P. M. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 1085.
424. Hodges C. H., Trinkaus H. // Sol. St. Commun. 1976. V. 18. P. 857.
425. Rosenberg I. J., Howell P. H., Flüss M. J. // Phys. Rev. 1987. V. B35. P. 2083.
426. Huttunen P. A., Mäkinen J., Britton D. T., Soininen E., Vehanen A. // Phys. Rev. 1990. V. B42. P. 1560.
427. Tong B. Y. // Phys. Rev. 1972. V. B5. P. 1436.
428. Hodges C. H., Stott M. J. // Phys. Rev. 1973. V. B7. P. 73.
429. Nieminen R. M., Hodges C. H. // Sol. St. Commun. 1976. V. 18. P. 1115.
430. Fletcher G., Fry J. L., Pattnaik P. C. // Phys. Rev. 1983. V. B27. P. 3987.
431. Boev O. V., Puska M. J., Nieminen R. M. // Phys. Rev. 1987. V. B36. P. 7786.

432. *Погосов В.В., Якубов И.Т.* // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 2343.
433. *Iakubov I. T., Pogosov V. V.* In «Positron Annihilation» (Material Science Forum) / Zs. Kajcsos, Cs. Szeles, eds. Aedermannsdorf-Switzelend: Trans Tech Publications. 1995. V. 105–110. Pt. — 1 P. 169.
434. *Орлов А.Н., Трушин Ю.В.* Энергии точечных дефектов. — М.: Энергоатомиздат, 1983.
435. *Boronski E., Nieminen R. M.* // Phys. Rev. 1986. V. B34. P. 3820.
436. *Howell R. H., Rosenberg I. J., Fluss M. J., Golberg R. E., Loughlin R. B.* // Phys. Rev. 1987. V. B35. P. 5303.
437. *Khanna S. N., Rao B. K., Jena P., Esterling D., Puska M. J.* // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 6.
438. *Alonso J. A., Molina L. M., López M. J., Rubio A., Stott M. J.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 289. P. 451.
439. *Reinhard P. G., Suraud E.* // J. Mol. Sci. 2000. V. 1. P. 92.
440. *Ipatov A., Suraud E., Reinhard P. G.* // J. Mol. Sci. 2003. V. 4. P. 301.
441. *Mon K. K., Stroud D.* // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 817.
442. *Ebner C., Saam W. F.* // Phys. Rev. 1975. V. B12. P. 923.
443. *Ebner C., Saam W. F., Stroud D.* // Phys. Rev. 1976. V. A14. P. 2264.
444. *Wood D. M., Stroud D.* // Phys. Rev. 1983. V. B28. P. 4347.
445. *Evans R., Hasegawa M.* // J. Phys. 1981. V. C. 1. P. 5225.
446. *Trigger S. A.* // Sol. St. Commun. 1984. V. 52. P. 391.
447. *Tolman R. C.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 758; 1949. V. 17. P. 333.
448. *Kirkwood J. G., Buff F. P.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 338.
449. *Buff F. P., Kirkwood J. G.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 991.
450. *Гордон П.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 2079.
451. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
452. *Navāscuies G.* // Rep. Prog. Phys. 1979. V. 42. P. 1131.
453. *Морохов И.Д., Чижик С.П., Гладких Р.Т. и др.* // Изв. АН, сер. металлы. 1979. Т. 50. С. 159.
454. *Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Дукаров С.В., Зильберварг В.Е., Ларин В.И., Нагаев Э.Л., Чижик С.П.* // ФТТ. 1989. Т. 31. С. 13.
455. *Роулисон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. — М.: Мир, 1986.
456. *Дигилов Р.М.* // Поверхность. 1988. № 8. С. 73.
457. *Zhukhovitskii D. I.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 1; ЖФХ. 2001. Т. 75. С. 1043.
458. *Samsonov V. M., Bazulev A. N., Sdobnyakov N. Yu.* // Centr. Eur. J. Phys. 2003. V. 1. P. 474.
459. *Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю.* // Поверхность. 2004. № 2. С. 73.
460. *Шербаков Л.М., Самсонов В.М.* // Поверхность. 1995. № 3. С. 95.
461. *Байдаков В.Г., Болташев Г.Ш.* // ЖФХ. 1995. Т. 69. С. 515.
462. *Haye M. J., Bruin C.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 556.
463. *Vogelsberger W., Fritsche H.-G., Müller E.* // Phys. Stat. Sol. 1988. V. b148. P. 155.
464. *Haberland H.* In «Springer Series in Chemical Physics». — Berlin: Springer, 1994. V. 56.
465. *Perdew J. P., Wang Y., Engel E.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 508.

466. *Погосов В.В.* // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 2521.
467. *Iakubov I. T., Khrapak A. G., Pogosov V. V., Trigger S. A.* // Sol. St. Commun. 1985. V. 56. P. 709.
468. *Iakubov I. T., Khrapak A. G., Pogosov V. V., Trigger S. A.* // Sol. St. Commun. 1986. V. 60. P. 377.
469. *Погосов В.В., Храпак А.Г.* // ТВТ. 1987. Т. 25. С. 1231.
470. *Погосов В.В., Триггер С.А., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* // ФММ. 1987. Т. 63. С. 855.
471. *Iakubov I. T., Khrapak A. G., Pogosov V. V., Trigger S. A.* // Phys. Stat. Sol. 1988. V. b145. P. 455.
472. *Pogosov V. V.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 193. P. 129.
473. *Погосов В.В., Манько В.К.* // Поверхность. 1992. № 12. С. 102.
474. *Погосов В.В.* // ФТТ. 1993. Т. 35. С. 1010.
475. *Evans R., Sluckin T. J.* // Mol. Phys. 1980. V. 40. P. 413.
476. *Senatore G., Tosi M. P.* // Nuovo Cimento. 1980. V. 56B. P. 169.
477. *Vericat F., Tosi M. P.* // Nuovo Cimento. 1986. V. 8D. P. 105.
478. *Самойлович А.Г.* // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. С. 135.
479. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей: Собр. избр. тр., М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1959. Т. 3.
480. *Freund H. J., Bauer S. H.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 81. P. 994.
481. *Buff F. P.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 419.
482. *Utsumi K., Ichimaru S.* // Phys. Rev. 1983. V. A36. P. 603.
483. *Lau K. U., Kohn W.* // J. Phys. Chem. Sol. 1976. V. 37. P. 99.
484. *Варафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972.
485. *Трелин Ю.С.* Диссертация д.ф.-м.н. — М.: МИФИ, 1981.
486. *Каим С.Д.* // УФЖ. 1986. Т. 33. С. 378.
487. *Дигилов Р.М., Фельдман Э.П., Юрченко В.М.* // ДАН СССР 1988. Т. 303. С. 1119.
488. *Goodisman J., Rosinberg M.-L.* // J. Phys. 1983. V. C. 16. P. 1143.
489. *Goodisman J.* // Phys. Rev. 1985. V. B32. P. 4835.
490. *Goodisman J.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 560.
491. *Алчагиров Б.Б., Архестов З.Х., Хоконов Х.Б.* // ЖФХ. 1993. Т. 67. С. 1892.
492. *Алчагиров Б.Б., Лазарев В.Б., Хоконов Х.Б.* // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, ТФЦ, ИВТАН. — М., 1989. № 5(79). С. 76.
493. *Trasatti S.* // Appl. Surf. Sci. 1978. V. 1. P. 371.
494. *Погосов В.В., Храпак А.Г.* // ТВТ. 1988. Т. 26. С. 209.
495. *Chadwick A. V., Glyde H. R.* In «Rare Gas Solids» / M. L. Klein and J. A. Venables, eds. Academic Press. 1977. P. 444.
496. *Ландау Л.Д., Лифшиц И.М.* Теория упругости. — М.: Наука, 1965.
497. *Rubio A., Balbas L. C., Alonso J. A.* // Z. Phys. 1991. V. D19. P. 93.
498. *Blaise P., Blundell A., Guet C.* // Phys. Rev. 1997. V. B 55. P. 15856.
499. *Kümmel S., Brack M., Reinhard P.-G.* // Phys. Rev. 1998. V. B 58. P. R1774.
500. *Ziesche P., Gräfenstein J., Nielsen O. H.* // Phys. Rev. 1988. V. B 37. P. 8167.
501. *Ravi S., Kalidoss M., Srinivasamoorthy R., Amoros J.* // Fluid Phase Equilibria. 2001. V. 178. P. 33.
502. *Mizuno A., Masoki T., Itami T.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 363. P. 337.

503. Якубов И. Т. // УФН. 1993. Т. 163. С. 35.
 504. Якубов И. Т. // ДАН. 1979. Т. 17. С. 1210.
 505. Hensel F. // J. Phys. 1984. V. C. 17. P. 4421.
 506. Боржиевский А. А., Сеченов В. А., Хоруженко В. И. // ТВТ. 1988. Т. 26. С. 722.
 507. Hensel F., Stolz H. // J. Phys. (Paris) Colloq. 1991. V. 1. P. 5.
 508. Lagar'kov A. N., Sarychev A. K. // J. de Phys. 1979. V. 40. С. 691.
 509. Жуховицкий Д. И. // ТВТ. 1993. Т. 31. С. 40.
 510. Жуховицкий Д. И. // ТВТ. 1994. Т. 32. С. 459.
 511. Ликальтер А. А. // ТВТ. 1983. Т. 21. С. 249.
 512. Ликальтер А. А. // ТВТ. 1994. Т. 32. С. 803.
 513. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976.
 514. Заслонко И. С. Автореф. дис. д. ф.-м. н. М.: ФИАН, 1980.
 515. Гордиец Б. Ф., Шелепин Л. А., Шмоткин Ю. С. // Тр. ФИАН. 1984. Т. 145. С. 189.
 516. Delley E., Ellis D. E., Freeman A. J., Baerends E. J., Post D. // Phys. Rev. 1983. V. B27. P. 2132.
 517. Scala L. // Phys. Stat. Sol. 1981. V. b107. P. 351.
 518. Scala L. // Phys. Status Sol. 1982. V. b109. P. 733.
 519. Borisov Y. A. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 44. P. 17.
 520. Маслова М. Е., Полищук А. Я. // Теоретическая и экспериментальная химия. 1985. Т. 21. С. 89.
 521. Atkins K. R. // Phys. Rev. 1959. V. 116. P. 1339.
 522. Lothe J., Pound G. M. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2080; 1966. V. 45. P. 630; Phys. Rev. 1969. V. 182. P. 339.
 523. Abraham F. F. Homogeneous Nucleation Theory. — N. Y.: Acad. Press, 1974.
 524. Springer G. S. // Adv. Heat Transfer. 1978. V. 14. P. 281.
 525. Храпак А. Г. // ТВТ. 1979. Т. 17. С. 1147.
 526. Vargaftic N. B., Volial L. D., Stepanov V. G. In «Handbook of thermodynamic and transport properties of alkali metals» / R. W. Ohse, ed. — Oxford, 1985. P. 641.
 527. Погосов В. В., Храпак А. Г. // Препринт ИВТАН № 1–204. 1987. — 17 с.
 528. Погосов В. В., Якубов И. Т. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. С. 89.
 529. Шикин В. Б., Монарха Ю. П. Двумерные заряженные системы в гелии. — М.: Наука, 1989.
 530. Hernandez J. P. // Rev. Mod. Phys. 1991. V. 63. P. 675.
 531. Huang S. S., Freeman G. R. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 1355.
 532. Дмитриенко В. В., Романюк А. С., Сучков С. И., Утешев З. М. // ЖТФ. 1983. Т. 53. С. 2343.
 533. Roeling L. O., Kelly T. M., // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 15. P. 746.
 534. Couter K. F., Roeling L. O. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. P. 328.
 535. Tuomisaari M., Rytsölä K., Hautojärvi P. // Phys. Lett. 1985. V. A112. P. 279.
 536. Iakubov I. T. // Contrib. Plasma Phys. 1993. V. 33. P. 544.
 537. Atrazhev V. M., Iakubov I. T. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 9030; ЖЭТФ. 1995. Т. 108. С. 604.
 538. Iakubov I. T., Pogosov V. V. // Phys. Rev. 1995. V. B51. P. 14941.

539. Atrazhev V. M., Iakubov I. T., Pogosov V. V. // Phys. Lett. 1995. V. A204. P. 393.
 540. Iakubov I. T., Pogosov V. V. // Phys. Rev. 1996. V. B53. P. 13362.
 541. Atrazhev V. M., Berezhnov A. V., Timoshkin I. V. // Phys. Rev. 2002. V. B66, id. 205106.
 542. Lekner J. // Phys. Rev. 1967. V. 158. P. 130.
 543. Jahnke J. A., Meyer L., Rice S. // Phys. Rev. 1971. V. A3. P. 734.
 544. Christophorou L. G. In «Linking Gaseous and Condensed Matter: Behavior of Slow Electrons» / W. F. Schmidt, E. Illenberger and L. G. Christophorou, eds. — N. Y.: Plenum, 1994. P. 3.
 545. Tauchert W., Jungblut H., Schmidt W. F. // Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 1860.
 546. Reiningner R., Asaf U., Steinberger I. T., Basak S. // Phys. Rev. 1983. V. B28. P. 4426.
 547. Reshotko M., Asaf U., Ascarelly G. et al. // Phys. Rev. 1991. V. B43. P. 14174.
 548. Nakagawa K., Ejiri A., Itoh K., Nishikawa M. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 147. P. 557.
 549. Simon S. H., Doobroslavljevic V., Stratt R. M. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 7360.
 550. Lopez-Castillo J.-M., Frongillo Y., Plenkiewicz B., Jay Gerin J.-P. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 9092.
 551. Space B., Cocer D. F., Liu Z. H., Berne J. B., Martinna G. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2002.
 552. Plenkiewicz B., Plenkiewicz P., Jay-Gerin J.-P. // Phys. Rev. 1989. V. A40. P. 4113.
 553. Stampfli P., Bennemann K. H. // Phys. Rev. 1991. V. A44. P. 8210.
 554. Bolties B., de Graaf C., de Leeuw C. W. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 408.
 555. Jahnke A. A., Halzwarth N. A. W., Rice S. A. // Phys. Rev. 1972. V. A5. P. 463.
 556. Plenkiewicz B., Frongillo Y., Plenkiewicz P., Jay-Gerin J.-P. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 6132.
 557. Springett B. E., Cohen M. H., Jortner J. // Phys. Rev. 1967. V. 159. P. 183.
 558. Verlet L. // Phys. Rev. 1968. V. 165. P. 201.
 559. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974.
 560. O'Malley T. F. // Phys. Rev. 1963. V. 130. P. 1020.
 561. Nakanishi H., Schrader D. M. // Phys. Rev. 1986. V. A34. P. 1823.
 562. Sin Fai Lam L. T. // J. Phys. 1982. V. B15. P. 119.
 563. Хуанг К. Статистическая механика. — М.: Мир, 1966.
 564. Bardeen J. // J. Chem. Phys. 1938. V. 6. P. 367.
 565. Cohen M. H., Ham F. S. // J. Phys. Chem. Sol. 1960. V. 16. P. 177.
 566. Kubica P., Stott M. J. // J. Phys. 1974. V. F4. P. 1969.
 567. Suzuki M., Taniguchi T., Tagashira H. // J. Phys. 1990 V. D23. P. 842.
 568. Callaway J. Energy Band Theory. — N. Y. and London: Academic, 1964.
 569. Де Альфаро В., Редже Т. Потенциальное рассеяние. — М.: Мир, 1966.
 570. Plenkiewicz B., Frongillo Y., Jay-Gerin J. -P. // Phys. Rev. 1993. V. E47. P. 419.

571. *Gullicson E.M., Mills, Jr. A.P., McRae E.E.* // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 588.
572. *Khrapak A.G., Yoshino K.* // J. Soc. Electr. Mater. Engin. 2003. V. 12. P. 42.
573. *Saile V.* // Appl. Optics. 1980. V. 19. P. 4115.
574. *Zimmerer G.* // J. Low Temp. Phys. 1998. V. 111. P. 629.
575. *Stewart A.T., Shand J.B., Kim S.M.* // Proc. Phys. Soc. 1970. V. 88. P. 1001.
576. *Perluzzo G., Bauder G., Caron L.G., Sanche L.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 545.
577. *Resca L., Resta R., Rodriguez S.* // Phys. Rev. 1978. V. B18. P. 696.
578. *Reininger R., Steinberger I.T., Bernstorff S., Saile V., Laporte P.* // Chem. Phys. 1984. V. 86. P. 189.
579. *Gedanken A., Raz. B., Jortner J.* // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 14. P. 326.
580. *Gullicson E.M., Mills, Jr. A.P.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 376.
581. *Schulte J.Z.* // Phys. 1991. V. D20. P. 147.
582. *Serra L., Garcias F., Baranco M., Navarro J., Van Giai N.* // Z. Phys. 1991. V. D20. P. 277.
583. *Guirao A., Baranco M.* // Z. Phys. 1991. V. D20. P. 147.
584. *Bohmer H.U., Peyerimhoff S.D.* // Z. Phys. 1989. V. D11. P. 239.
585. *Stringari S.* // Z. Phys. 1991. V. D20. P. 219.
586. *Haberland H.* // Surf. Sci. 1985. V. 156. P. 305.
587. *Анисимов С.И., Жаховский В.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. С. 91.
588. *Жаховский В.В.* // ЖЭТФ. 1994. Т. 105. С. 1615.
589. *Zhukhovitskii D.I.* In «Progress in Physics of Clusters» / G.N. Chuev, V.D. Lakhno, A.P. Nefedov, eds. — Singapore: World Scientific Publ., 1998. P. 71.
590. *Hahn M.Y., Whetten R.L.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 1190.
591. *Gantefer G., Broker G., Holub-Krappe E., Ding A.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 91. P. 7972.
592. *Kamke W., de Vries J., Krauss J., Kaiser E., Kamke B., Hertel I.V.* // Z. Phys. 1989. V. D14. P. 339.
593. *Northby J.A.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 10065.
594. Large Finite Systems / J. Jortner, ed. — Dordrecht: Reidel, 1987.
595. *Stampfli P., Bennemann K.H.* // Phys. Rev. 1988. V. A38. P. 4431.
596. *Makov G., Nitzan A., Bruce L.E.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 5076.
597. *Stampfli P., Bennemann K.H.* // Z. Phys. 1991. V. D20. P. 53.
598. *Martyna G.J., Berne B.J.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 3744.
599. *Garcia M.E., Bennemann K.H.* // Z. Phys. 1994. V. D31. P. 205.
600. *Stampfli P.* // Phys. Rep. 1995. V. 255. P. 1.
601. *Шукин В.Б.* // УФН. 1977. Т. 121. С. 457.
602. *Iakubov I.T., Khrapak A.G.* // Rep. Prog. Phys. 1982. V. 45. P. 697.
603. *Паршин А.Я., Переверзев С.В.* // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. С. 126.
604. *Schmidt W.F., Sakai Y., Khrapak A.G.* // Nucl. Instrum. Meth. Res. 1993. V. A327. P. 87.
605. *Rosenblit M., Jortner J.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. P. 4079.
606. *Mitroy J., Ryzikh G.G.* // J. Phys. 1998. V. B31. P. 3965; 1999. V. B32. L411.
607. *Canter K.F., Roeling O.L.* // Phys. Rev. 1975. V. A12. P. 386.

608. *Haberland H., Kolar T., Reiners T.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 1219.
609. *Born M.* // Z. Phys. 1920. V. 1. P. 45.
610. *Погосов В.В., Якубов И.Т.* // ФТТ. 1996. Т. 38. С. 3508.
611. *Iakubov I.T., Pogosov V.V.* // Vacuum. 1997. V. 48. P. 229.
612. *Iakubov I.T., Pogosov V.V.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 2306.
613. *Погосов В.В., Якубов И.Т.* // ФТТ. 1998. Т. 40. С. 1376.
614. *Pogosov V.V., Pogosov W.V., Kotlyarov D.P.* // ЖЭТФ. 2000. Т. 117. P. 1043.
615. *Pogosov V.V., Kiejna A., Kotlyarov D.P.* // Physica. 2001. V. A293. P. 59.
616. *Ebner C., Punyanitya C.* // Phys. Rev. Rev. 1979. V. A19. P. 856.
617. *Kohn W., Meir Y., Makarov D.E.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 4153.
618. *Evans R.* // Adv. Phys. 1979. V. 28. P. 143.
619. *Кубо Р.* Термодинамика. — М.: Мир, 1970.
620. *Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.В.* Реакции, рассеяние и распады в нерелятивистской квантовой механике. — М.: Наука, 1971.
621. *Stein T.S., Kauppila W.E.* // Adv. Atom. Mol. Phys. 1982. V. 18. P. 53.
622. *Смирнов Б.М.* // УФН. 2001. Т. 171. С. 1291.
623. *Храпак А.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 372; 1990. Т. 51. С. 403.
624. *Волыхин К.Ф., Храпак А.Г.* // ФНТ. 1993. Т. 19. С. 93.
625. *Lee J.K., Barker J.A., Abraham F.F.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 3166.
626. *Волыхин К.Ф., Храпак А.Г., Шмидт В.Ф.* // ЖЭТФ. 1995. Т. 108. С. 1642.
627. *Артемов А.А., Храпак А.Г.* // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. С. 1029.
628. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. — М.: Наука, 1986.
629. *Лифшиц И.М., Каган Ю.* // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. С. 385.
630. *Коул Р.* Подводные взрывы. — М.: ИЛ, 1950.
631. *Briskoe C.V., Choi S.-I., Stewart A.T.* // Phys. Rev. 1969. V. 118. P. 340.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Введение	5
Глава 2. Краткий очерк метода функционала плотности	13
§ 1. Концепция Хоэнберга–Кона–Мермина	14
§ 2. Квантовостатистический и квантовомеханический подходы	18
§ 3. Модели металла	20
§ 4. Характеристики поверхности	24
Глава 3. Метод определения размерных поправок	28
§ 1. Введение	28
§ 2. Общие соотношения	29
§ 3. Линейный отклик. Правила сумм	32
§ 4. Градиентное разложение в модели желе	34
Глава 4. Большие металлические кластеры	37
§ 1. Введение	37
§ 2. Модель стабильного желе	39
§ 3. Плоский предел	41
§ 4. Первые размерные поправки к поверхностной энергии, энергии прилипания электронов и ионизационного потенциала кластера	43
Глава 5. Прямой вариационный метод	46
§ 1. Аналитические разложения энергии	46
§ 2. Квазиклассика заряженных кластеров	49
§ 3. Вариационные вычисления	53
Глава 6. Влияние спонтанного сжатия на энергетику кластеров	59
§ 1. Введение	59
§ 2. Аддитивный вклад в потенциал ионизации	59
§ 3. Полярность и плазменная частота кластеров	64

Глава 7. Тензоэмиссионные эффекты в металлах и частицах	68
§ 1. Введение	68
§ 2. Об «анизотропии» работы выхода	74
§ 3. Модель деформированного металла	78
§ 4. Результаты кон-шемовских расчетов	82
§ 5. Кулоновская блокада и взрыв заряженных кластеров	93
§ 6. Электрострикция кластеров	105
§ 7. Низкочастотное оптическое поглощение	108
Глава 8. Энергетика пленок и нитей	113
§ 1. Введение	113
§ 2. Формулировка задачи	115
§ 3. Плотность состояний в ξ -пространстве	116
§ 4. Размерный характер энергии Ферми	119
§ 5. Работа выхода электронов	122
§ 6. Осцилляции силы	125
§ 7. Результаты вычислений для изолированных пластинок и нитей	127
§ 8. Квантовый образец в «точечном» контакте	130
Глава 9. Одноэлектронные эффекты в точечных структурах	139
§ 1. Одноэлектронные приборы	139
§ 2. Простейшие конструкции структур	141
§ 3. ВАХ металлической квантовой точки	160
Глава 10. Вакансионные состояния позитрона и позитрония	185
§ 1. Введение	185
§ 2. Энергия образования пустой вакансии	187
§ 3. Энергия связи позитрона и позитрония	189
Глава 11. Поверхность жидких металлов и кластеров	194
§ 1. Градиентное разложение функционала свободной энергии	194
§ 2. Поверхностное натяжение капелек	197
§ 3. Уравнения Лагранжа и правила сумм	200
§ 4. Механический аналог	207
Глава 12. Теплофизика жидких металлических кластеров	210
§ 1. Двухкомпонентная модель жидкого металла	210
§ 2. Вычисление характеристик плоской поверхности	215
§ 3. Расчет размерных поправок	223

Глава 13. Кластерная модель паров металлов	233
§ 1. Введение	233
§ 2. Ионизационное равновесие в кластерной плазме	236
§ 3. Температурный ход состава плазмы	241
§ 4. Расчет проводимости кластерной смеси	242
Глава 14. Электроны и позитроны в неполярных жидкостях	248
§ 1. Введение	248
§ 2. Определение длины рассеяния частиц в жидкости	250
§ 3. Фазы <i>s</i> - и <i>p</i> -рассеяния	254
§ 4. Эволюция сечения рассеяния	263
§ 5. Энергия основного состояния легких заряженных частиц	265
§ 6. Эффективная масса электронов и позитронов	271
Глава 15. Электроны и позитроны в диэлектрических кластерах	275
§ 1. Введение	275
§ 2. Теория функционала плотности	278
§ 3. Энергия прилипания в ячеечном приближении	280
§ 4. Теория возмущений	284
§ 5. Нейтральный упругий кластер	290
§ 6. Критический размер кластера	297
§ 7. Кинетика локализации легких частиц в неоднородных средах	302
Список литературы	307