

А.П. ШПАК, В.В. ПОГОСОВ,

Ю.А. КУНИЦКИЙ

**ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ
СРЕД**

Киев
Академперіодика
2006

УДК 536:669

ББК 34.2

Печатается по решению Ученого совета института маталофизики им. Г.В. Курдюмова и научно-технического совета Технического центра Национальной академии наук Украины

Рецензенты:

чл.-корр НАН Украины П.М. Томчук

проф., д.ф.-м.н. С.П. Репецкий

проф., д.ф.-м.н. С.И. Покутний

А.П. ШПАК, В.В. ПОГОСОВ, Ю.А. КУНИЦКИЙ

К 77 Академперіодика, 2006.— 424 с.: ил. 102, табл. 20, библ. 720 назв.

ISBN 966-360-045-4

В монографии излагаются результаты теоретических исследований поверхности; термодинамических и электрофизических характеристик кластеров атомов и кластеров вакансий; кинетических и равновесных свойств низкоразмерных систем и кластерной плазмы паров металлов; процессов рассеяния и локализации позитронов в металлах, жидкостях и кластерах. Последовательно описаны деформационная и температурная зависимости работы выхода электронов, размерный эффект потенциала ионизации и энергии прилипания, поверхностного натяжения; локализованные состояний позитронов, которые могут быть использованы при изучении процессов конденсации, испарения, тензоэмиссионных эффектов, а также диагностики радиационных или равновесных дефектов различных сред. Используются аналитические и полуквантитативные методы исследования, приводятся модельные оценки, изучаются асимптотики размерно зависящих физических величин.

Для научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области нанофизики и нанoeлектроники.

ББК 34.2

ISBN 966-360-045-4

© А.П. ШПАК,
В.В. ПОГОСОВ,
Ю.А. КУНИЦКИЙ,
2006

©
Оригинал-макет:
Погосов В.В., 2006

©
Академперіодика,
2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Введение	11
Глава 1. Теория функционала плотности и характеристики поверхности	16
1.1 Концепция Хоэнберга–Кона–Мермина	17
1.2 Квантовые подходы при описании неоднородностей . . .	22
1.3 Модели металла	24
1.4 Характеристики поверхности	28
1.5 Метод определения размерных поправок	31
Глава 2. Кластеры атомов и вакансий	47
2.1 Общие сведения	47
2.2 Прямой вариационный метод. Аналитические разложения энергии	50
2.3 Заряженные металлические кластеры	53
2.4 Особенности поверхности	57
2.5 Вакансионные состояния позитрона и позитрония . . .	63
2.6 Эффект спонтанного сжатия кластеров	71
2.7 Поляризуемость кластеров и плазменная частота	76
Глава 3. Тензоэмиссионные эффекты в металлах и частицах	82
3.1 Общие сведения	82
3.2 Об "анизотропии" работы выхода	87
3.3 Модель деформированного металла	93
3.4 Расчеты стресса и работы выхода методом Кона–Шема	97

3.5 Кулоновская блокада и взрыв заряженных кластеров	109
3.6 Электрострикция кластеров	122

Глава 4. Некоторые аспекты теплофизики жидких металлов и кластеров 127

4.1 Общие сведения	127
4.2 Градиентное разложение функционала свободной энергии	134
4.3 Поверхностное натяжение капелек	137
4.4 Уравнения Лагранжа и правила сумм	140
4.5 Механический аналог поверхностного натяжения	147
4.6 Двухкомпонентная модель жидкого металла	150
4.7 Характеристики плоской поверхности	155
4.8 Размерные поправки натяжения, работ выхода электронов и ионов	163

Глава 5. Кластерная модель паров металлов 175

5.1 Самоорганизация плазмы	175
5.2 Ионизационное равновесие в кластерной плазме	178
5.3 Температурная зависимость концентраций	182
5.4 Расчет проводимости плазмы плотных паров металла	185

Глава 6. Электроны и позитроны в диэлектрических кластерах 191

6.1 Общие сведения	191
6.2 Определение длины рассеяния частиц в жидкости	196
6.3 Псевдопотенциальная теория s - и p - рассеяния	199
6.4 Проявление эффекта Рамзауэра в жидкости	208
6.5 Энергия основного состояния легких заряженных частиц	211
6.6 Эффективная масса	218
6.7 Заряды в диэлектрических кластерах	221
6.8 Функционал плотности для заряженных кластеров	224
6.9 Энергия прилипания в ячеечном приближении	226
6.10 Расчет энергии связи по теории возмущений	231
6.11 Функционал плотности нейтрального кластера	238
6.12 Критический размер заряженного кластера	244
6.13 Кинетика локализации электронов и позитронов в неоднородных средах	250

Глава 7. Энергетика низкоразмерных систем	257
7.1 Особенности квантовых структур	258
7.2 Физические основы формирования структур	261
7.3 Сверхрешетки	268
7.4 Эксперименты с металлическими пленками и нитями	271
7.5 Плотность состояний в ξ -пространстве	274
7.6 Работа выхода 2D-электронов	277
7.7 Отклонение от закона Гука	283
7.8 Осцилляции работы выхода и силы изолированных пластинок и нитей	286
7.9 Квантовый образец в “точечном” контакте	288
Глава 8. Экситоны. Спектроскопия низкоразмерных систем	298
8.1 Экситоны в полупроводниках	298
8.2 Экситоны в структурах с квантовыми ямами	305
8.3 Экситон в сверхрешетках, нитях и точках	311
8.4 Квантовая инженерия: самоорганизация точек	317
8.5 Электромагнитное поглощение металлическими квантовыми точками	323
8.6 Применение квантовых структур	327
Глава 9. Одноэлектронные эффекты в точечных структурах	343
9.1 Простейшие конструкции структур	345
9.2 Одноэлектронный транзистор	352
9.3 Вольтамперная характеристика металлической квантовой точки	366
Литература	392

ПРЕДИСЛОВИЕ

Стремительный рост исследований малых атомных систем - кластеров – обусловлен чрезвычайной важностью их свойств как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Подобные объекты обладают особыми физическими свойствами, являющимися промежуточными между свойствами изолированных атомов и массивным состоянием. Необходимость детального исследования структурных характеристик кластеров, а также физики явлений, происходящих с подобными ограниченными системами, обусловлена их важнейшими практическими приложениями во многих областях науки и техники, к примеру таких, как физическая электроника и микроэлектроника, оптика, магнетизм. Более того, исследования должны приблизить современные технологии к практической возможности создания материалов с заданными свойствами.

Желания хотя бы частично восполнить пробелы в современной физике кластеров атомов и вакансий, а также низкоразмерных систем (квантовых точек, пленок и нитей), служили необходимой мотивацией для авторов при написании этой книги. В книге рассмотрен ряд задач, при решении которых использованы хорошо известные теоретические методы. 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 свести их описание через параметры и характеристики, которые известны, либо могут быть получены для изолированных атомов или полубесконечных систем. Это позволяет получать аналитические выражения, достаточно удобные для проведения простых расчетов и оценок, и, что важно, для анализа и определения их физического содержания.

Книга построена следующим образом. Основы теории излагаются главным образом в гл. 1 и 2, где приведен математический аппарат, необходимый для исследования энергетических характеристик твердого кластера и сферической полости в металлах. В начале дается общее описание теоретического подхода для рассмотрения неоднородной электрон-ионной системы – метода функционала плотности. Разработан метод, позволяющий определить поправки на кривизну к поверхностной энергии металла и химическому потенциалу электронов. Определены энергии образования вакансии, работы выхода позитрона и атома позитрония, а также качественно дано пояснение эксперимента по исследованию обратной эмиссии позитронов из дефектных металлов.

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 главе 3 приведены результаты исследования эффектов, возникающих в кластерах при механической деформации, в частности, тензоэмиссионный эффект в металлах. Также получено выражение для критического избыточного заряда частицы, определяющего критерий стабильности атомной системы. При этом проведено сопоставление с экспериментами, в которых наблюдается, как “кулоновская блокада”, так и “кулоновский” взрыв малых металлических кластеров: их фрагментация, вызванная расталкиванием находящегося на частице заряда. Дано описание аномальной электрострикции частиц: частицы могут сжиматься вследствие зарядки.

Глава 4 посвящена изучению свойств микроскопических жидких капелек щелочных металлов. Для исследования поверхностных свойств использован подход, позволяющий рассматривать электроны и ионы равноправным образом, то есть как двухкомпонентную плазменную систему. Этот подход основывается на последовательном получении функционала плотности путем обобщения функционального разложения для простой жидкости с короткодействующим потенциалом взаимодействия на электрон-ионную 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, то есть на сферичность, предложенный в гл. 1 для однокомпонентных моделей, обобщен на случай двухкомпонентной электрон-ионной 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. Рассмотрено также 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 главе 5 рассмотрено ионизационное равновесие в плазме плотных паров щелочных металлов. Плазма представлена в виде полидисперсной смеси идеальных газов нейтральных и заряженных 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 главе 6 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 зафиксировать появление минимума Рамзауэра в сечении рассеяния электрона в аргоне при уменьшении плотности среды. 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, то есть 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.

Разработана теория возмущений для определения энергии прилипания электронов и позитронов к кластерам атомов благородных газов. 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.

В главе 7 излагаются принципы низкоразмерных полупроводниковых систем. В простейших моделях исследуются энергетические и силовые характеристики металлических субатомных пластинок и нитей как изолированных, так и находящихся в контакте с электродами. Продемонстрирован принципиальный результат: работа выхода электронов для низкоразмерных систем всегда меньше, чем для полубесконечных.

Глава 8 посвящена экситонам в низкоразмерных системах. Проанализированы особенности подобных возбуждений в квантовых нитях и точках. Приведены примеры технических приложений. Здесь же проанализировано низкочастотное поглощение света в металлических нанокompозитах.

В главе 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.

Для читателей, желающих ознакомиться с современным состоянием подобных проблем, 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.

Авторы считают своим приятным долгом сердечно поблагодарить многочисленных коллег - акад. Н.Г. Находкина, акад. А.Г.

Наумовца, акад. М.П. Лисицу, чл.-корр. П.М. Томчука, чл.-корр. В.Ф. Мачулина, чл.-корр. Л.А. Булавина, чл.-корр. В.Б. Молодкина, чл.-корр. И.В. Блонского, проф. С.П. Репецкого, проф. Э.А. Пашицкого, Prof. P. Ziesche, Prof. J.P. Perdew, Prof. A. Kiejna, особенно проф. И.Т. Якубова, проф. А.Г. Храпака и к.ф.-м.н. В.П. Курбацкого, за плодотворное обсуждение затронутых здесь вопросов и совместную работу. Много ценного дали нам дискуссии и творческое общение с Л.М. Биберманом, А.А. Ликальтером, Э.Л. Нагаевым и F. Wojciechowski. Материал, включенный в книгу, подробно обсуждался на семинарах и конференциях разного уровня. Авторы благодарят Вальтера Погосова, И.С. Царькова, А.В. Крапивного и Е.В. Васютина за постоянную поддержку и помощь в написании книги, а также Т.В. Булатецкую и Е.В. Пугину за помощь в подготовке оригинал-макета книги.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение характеристик ультрадисперсных и мезоскопических систем представляет значительный интерес как с научной точки зрения, так и в связи с возможными техническими приложениями. Примеры таких приложений весьма многочисленны [1–42].

Кластерное состояние материи 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. Вследствие того, что мелкие частицы могут иметь совершенно иную электронную структуру, чем массивные образцы того же материала, 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 [43] и пр.).

В настоящее время микро- и оптоэлектроника вышли на нанометровый уровень и интенсивно развиваются. Их развитие основывается на элементной базе, состоящей из структур, линейные

размеры которых составляют несколько нанометров. На основе последних достижений физики металлов, квантовой электроники, физической химии и технологии полупроводниковой электроники возникла новая область науки и техники – наноэлектроника. Эта область связана с исследованием нового класса материалов, представляющих собой макроскопические ансамбли малых металлических частиц, частиц полупроводников или диэлектриков, размеры которых лежат в области от 1 до 10 нм. В таких ультрадисперсных средах были обнаружены сочетания оптических, электрических, магнитных, тепловых и сверхпроводящих свойств, не встречающихся в массивных материалах. Оптические, электрооптические и нелинейные оптические свойства нульмерных систем, состоящих из полупроводниковых наноструктур, выращенных в прозрачных диэлектрических матрицах, в значительной степени определяются энергетическими спектрами носителей заряда.

Основная причина кардинального отличия физических свойств полупроводниковых нульмерных систем от свойств массивных полупроводниковых материалов обусловлена тем, что вследствие пространственного ограничения и малых размеров решающую роль играет пространственное квантование спектров квазичастиц (в частности, экситонов). Интенсивные исследования нульмерных полупроводниковых систем стимулируются как открытием ряда принципиально новых фундаментальных явлений, так и наличием больших прикладных возможностей (элементная база нанотехники). Широко изучаются и разрабатываются физические и химические методы их исследования и диагностики [624].

Специфика ультрадисперсных сред особенно отражается в их кинетических характеристиках. Например, в нанометровых структурах это 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 [15, 27, 28, 35, 36]. Создание одноэлектронных транзисторов на кластерных и молекулярных структурах открыло путь к развитию квантовой схемотехники и к созданию в перспективе квантовых компьютеров.

При низких температурах и сравнительно небольшой разности потенциалов наличие малых частиц разных размеров в композите определяет 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 существует ряд проблем, для решения которых существенно знание термодинамических и электрофизических свойств малых частиц, характера поглощения ими электромагнитного излучения: изучение образования и 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 материалов.

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. Плазмоподобные 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 их энергетику. Принципиально возможно и применение заряженных кластеров на встречных пучках для термоядерного синтеза.

В слабоионизированной плотной плазме концентрация электронов невелика и неидеальность обусловлена, в первую очередь, взаимодействием зарядов с нейтральными частицами и взаимодействиями нейтрал–нейтрал. Вследствие этих взаимодействий в плазме появляется конденсированная дисперсная фаза в виде жидких кластеров. Появление новой фазы может в значительной степени изменить свойства плазмы [37]. Так, экспериментально обнаружена аномально высокая электропроводность плотных паров цезиевой плазмы, превышающая проводимость идеальной плазмы. Объясняется это наличием конденсированной дисперсной фазы 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 материалов методами позитронной диагностики. Анализ временных спектров аннигиляции позитрона дает информацию о свойствах материала и характере взаимодействия с позитроном. В разреженных газах и жидкостях это позволяет более детально судить о процессах рассеяния медленного позитрона на атомах данного материала и 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.

Теоретическое изучение проблем ультрадисперсного состояния материала и процессов в ограниченных системах является непросто 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 эффектов. Прогресс в этом направлении возможен при разработке теории, учитывающей эти факторы и обладающей хорошими экстраполяционными свойствами.

Для расчета электронных свойств агрегатов с числом атомов $N < 10^3$ с успехом используются различные упрощенные варианты метода Хартри–Фока [12, 44]. Фактически кластер рассматривается 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, металлические частицы больших размеров уже можно рассматривать как капельку ферми-жидкости во внешнем электрическом поле неподвижных ионов. 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 . Реальным плотностям электронов в металле соответствует параметр взаимодействия $r_s \approx 2 - 6 a_0$.

Изучение свойств вырожденной электронной жидкости металлов представляет собой фундаментальную проблему, от корректного решения которой зависят фактически все вычисляемые свойства металлов в целом. Вследствие сильного взаимодействия в такой системе необходим учет обменно-корреляционных эффектов. Это позволил разработать метод функционала плотности (МФП) [45, 46]. 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 1998г. удостоен Нобелевской премии за создание метода функционала плотности и вклад в развитие квантовой химии.

Теория многоатомных комплексов развивает существующие представления о свойствах металлических и диэлектрических частиц, находящихся в твердом и жидком состояниях, а также их “противоположностей” – кластеров вакансий в материалах. 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 материалах дает ключ к пониманию процессов рассеяния. 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.

Глава 1

ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ

Однородный твердый металл является сложной физической системой коррелированных сильно взаимодействующих электронов и ионов. При описании плоской поверхности и свойств металлических кластеров задача еще больше усложняется, 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) [45–47]. 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 [48–50]. Развита методика, позволяющая успешно рассчитать свойства как однородной электронной жидкости, так и однородной электронно-ионной плазмы металлов [51, 52]. 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 решеток, 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.

1.1. Концепция Хоэнберга–Кона–Мермина

В работе [53] П. Хоэнберг и В. Кон показали, что энергия основного состояния системы, состоящей из N_e электронов, находящейся во внешнем поле с потенциалом $v(\mathbf{r})$, является функционалом неоднородной концентрации электронов $n_e(\mathbf{r})$ (см. также [54]). Этот функционал может быть представлен в виде

$$E_v[n_e] = -e \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n_e(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n_e], \quad (1.1)$$

где $G[n_e]$ – универсальный функционал 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 (1.1) при фиксированном числе электронов

$$\int d\mathbf{r} n_e(\mathbf{r}) = N_e \quad (1.2)$$

представляет собой уравнение Эйлера–Лагранжа

$$\mu_e = \frac{\delta E_v[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})}, \quad (1.3)$$

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

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} [n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})], \quad (1.4)$$

где $n_i(\mathbf{r})$ – концентрация ионов (концентрация положительного заряда $n_+(\mathbf{r})$ равна концентрации ионов $n_i(\mathbf{r})$ 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 (1.3) можно представить в виде

$$\mu_e = e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta G[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})}. \quad (1.5)$$

Уравнения (1.4) и (1.5) позволяют определить равновесное распределение плотности $n_e(\mathbf{r})$ и обеспечивают самосогласование для кулоновского потенциала $\phi(\mathbf{r})$.

Теорему Хозэнберга–Кона для ненулевых температур обобщил Н.Д. Мермин [55]. Он показал, что в большом каноническом ансамбле при данной температуре T распределение плотности $n_e(\mathbf{r})$ при заданных $v(\mathbf{r})$ и μ_e определяется минимумом термодинамического функционала

$$\Omega_{ev-\mu_e}[n_e(\mathbf{r})] = - \int d\mathbf{r} [e v(\mathbf{r}) - \mu_e] n_e(\mathbf{r}) + F[n_e], \quad (1.6)$$

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 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 Рэлея–Ритца для энергии $E[\Psi]$, так как минимизацию проводят по отношению к $n_e(\mathbf{r})$, а не к $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

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 [53] рассмотрены следующие две аппроксимации.

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

$$n_e(\mathbf{r}) = \bar{n}_e + \tilde{n}_e(\mathbf{r}), \quad |\tilde{n}_e(\mathbf{r})|/\bar{n}_e \ll 1, \quad (1.7)$$

где \bar{n}_e – концентрация однородного электронного газа, $\int d\mathbf{r} \tilde{n}_e(\mathbf{r}) = 0$.

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

$$G[n_e(\mathbf{r})] = G[\bar{n}_e] + \int d\mathbf{r}' K_0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \tilde{n}_e(\mathbf{r}) \tilde{n}_e(\mathbf{r}') + O[\tilde{n}_e^4]. \quad (1.8)$$

Первое слагаемое в (1.8) соответствует однородному электронному газу. Разложение G не может содержать нечетных степеней $\tilde{n}_e(\mathbf{r})$ вследствие нормировки и инвариантности невозмущенной системы по отношению к переносу и вращению. В [53] показано, что фурье-образ от K_0 может быть точно выражен через диэлектрическую проницаемость $\epsilon(k)$ однородного электронного газа

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

В выражении (1.1) $G[n_e(\mathbf{r})]$ представляет собой сумму кинетической и обменно-корреляционной энергий квазиоднородного электронного газа концентрации $n_e(\mathbf{r})$. В приближении локальной плотности

$$G[\bar{n}_e] = \int d\mathbf{r} g(\bar{n}_e), \quad (1.9)$$

где $g(\bar{n}_e)$ – объемная плотность энергии, $g(\bar{n}_e) = \bar{n}_e \varepsilon_J(\bar{n}_e)$ и $\varepsilon_J(\bar{n}_e)$ – энергия на один электрон:

$$\varepsilon_J = \varepsilon_t + \varepsilon_{\text{ex}} + \varepsilon_{\text{cor}}. \quad (1.10)$$

Вклад от кинетической и обменной энергии [56] вырожденного электронного газа записывается как

$$\varepsilon_t = \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{10} k_F^2, \quad \varepsilon_{\text{ex}} = -\frac{3e^2}{4\pi} k_F, \quad (1.11)$$

где k_F – фермиевское волновое число.

Приводим вывод выражений (1.11).

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

$$dZ = 2V \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (1.12)$$

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:

$$N_e = \int_0^{p_F} dZ. \quad (1.13)$$

В результате получаем

$$p_F \equiv \hbar k_F = \hbar (3\pi^2 n_e)^{1/3}, \quad (1.14)$$

где $n_e = N_e/V$.

Кинетическая энергия электронной жидкости на один электрон равна

$$\varepsilon_t = \frac{1}{N_e} \int_0^{p_F} dZ \frac{p^2}{2m}. \quad (1.15)$$

Используя (1.14), получим первое из выражений (1.11).

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. Согласно принципу Паули существует корреляция между электронами с параллельными и антипараллельными спинами. Поэтому вблизи каждого электрона концентрация соседей понижена, то есть 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 [57]:

$$g(r) = 1 - \frac{9}{2} \left[\frac{j_1(k_F r)}{k_F r} \right]^2, \quad j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2}. \quad (1.16)$$

Тогда

$$\varepsilon_{\text{ex}} = \frac{1}{N_e} \frac{e^2}{2} \int_0^\infty d\mathbf{r} \frac{n[g(r) - 1]}{r}. \quad (1.17)$$

В результате интегрирования получаем второе из выражений (1.11).

Корреляционный вклад вычисляли многие авторы [45, 46, 58]. В однородном случае для металлических плотностей значения ε_{cor} в различных аппроксимациях совпадают с точностью 1...2 % [59].

Метод функционала плотности основан на локальном приближении для потенциала обменно-корреляционного взаимодействия и поэтому применим при медленно изменяющейся электронной плотности.

Электронный газ с медленно меняющейся плотностью. П. Хозенберг и В. 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 плотности¹. Квазиоднородное приближение справедливо, если соблюдаются неравенства

$$\left| \frac{\nabla n_e(\mathbf{r})}{n_e(\mathbf{r})} \right|, \quad \left| \frac{\nabla^2 n_e(\mathbf{r})}{\nabla n_e(\mathbf{r})} \right| \ll k_F(n_e(\mathbf{r})). \quad (1.18)$$

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

$$G[n_e] = \int d\mathbf{r} \left[g + g_2^{(2)} |\nabla n_e|^2 + g_4^{(2)} (\nabla^2 n_e)^2 + \right. \\ \left. + g_4^{(3)} \nabla^2 n_e |\nabla n_e|^2 + g_4^{(4)} |\nabla n_e|^4 + \dots \right], \quad (1.19)$$

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 [53] установлена также их связь с коэффициентами разложения обратной диэлектрической проницаемости $\epsilon(k)^{-1}$ по малым k . В приближении хаотических фаз g_2 определяет собой поправку Вейцзеккера–Киржница [47, 60, 61]

$$g_2 = \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{72 n_e(r)}. \quad (1.20)$$

Все остальные выписанные градиентные слагаемые в (1.19) окончательно определены С.Х. Ходжем [62]:

$$\frac{\hbar^2}{m} \frac{n_e^{1/3}}{540(3\pi^2)^{2/3}} \left[\left(\frac{\nabla^2 n_e}{n_e} \right)^2 - \frac{9}{8} \left(\frac{\nabla^2 n_e}{n_e} \right) \left| \frac{\nabla n_e}{n_e} \right|^2 + \frac{1}{3} \left| \frac{\nabla n_e}{n_e} \right|^4 \right]. \quad (1.21)$$

¹В данном представлении энергия Ферми (кинетическая энергия) отсчитывается от неоднородного потенциального профиля и поэтому зависит от координаты. Работа выхода электронов и уровень Ферми, отсчитанные от вакуумного уровня, от координаты не зависят (см. рис. 3.4).

Для конечных температур вид градиентного ряда достаточно сложный [63–66].

При проведении качественных оценок поведения характеристик поверхности, в принципе, можно ограничиться первой градиентной поправкой².

1.2. Квантовые подходы при описании неоднородностей

В практических приложениях МФП реализуется в виде методов Томаса–Ферми–Дирака–Гомбаша–Вейцзеккера–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 электрон–ионной системы, например, в приближении ионного желе (jellium model) с учетом первой градиентной поправки при $T=0$ имеет вид

$$L = \frac{e}{2}\phi(\mathbf{r})[n_e - Zn_i] + g(n_e) + g_2|\nabla n_e|^2 - \mu_e n_e - \mu_i n_i, \quad (1.22)$$

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

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

следуют искомые уравнения:

$$\mu_e = +e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\partial g}{\partial n_e} + \frac{\partial g_2}{\partial n_e}(\nabla n_e)^2 - 2g_2 \left(\nabla^2 n_e + \frac{2}{r}\nabla n_e \right), \quad (1.23)$$

$$\mu_i = -eZ\phi(\mathbf{r}). \quad (1.24)$$

Другой путь решения задачи сводится к минимизации хартри–фоковской энергии. Из условия минимума энергии по аналогии с (1.5) получаем уравнение

$$\mu_e = e\phi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})}, \quad (1.25)$$

²Подробное обсуждение возможности и целесообразности использования поправок более высокого порядка, в том числе и при конечных температурах, можно найти в работах [67–69].

где

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \quad (1.26)$$

– обменно-корреляционный потенциал (энергия); $E_{xc} = E_{ex} + E_{cor}$; T_s – кинетическая энергия невзаимодействующего электронного газа. Уравнения (1.23) и (1.25) следует решать совместно с уравнением Пуассона (1.4). В квантовомеханической версии это аналогично самосогласованному решению системы одночастичных уравнений

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.27)$$

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 (1.4) образуют систему так называемых уравнений Кона–Шема [70]. Их решение дает гораздо более детальную информацию [71], нежели (1.25), однако является трудоемким, поэтому при исследовании поверхностных свойств жидких металлов используются приближения, основанные на модернизированном методе Томаса–Ферми. Точное решение (1.23) невозможно, так как невозможно установить весь градиентный ряд и поэтому обычно ограничиваются либо вторым, либо четвертым порядком разложения. В [72] использовался ряд, включая шестой порядок разложения при расчете энергии образования вакансии. В случае решения (1.27) кинетическая энергия электронов всегда учитывается точно.

Основные трудности рассмотренных подходов связаны с выбором $G[n_e]$. В большинстве работ используется приближение локальной плотности (1.9). 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 [45] излагаются попытки выхода за рамки этого приближения³.

³Информацию об исследовании нелокальных эффектов можно найти в работах Дж.П. Педью с соавторами [68, 69].

1.3. 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 [74]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u([n_e]; \mathbf{r}) + v_{xc}([n_e]; \mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.28)$$

$$n_e(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \theta(\mu - \varepsilon_i), \quad (1.29)$$

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \theta(\mu - \varepsilon_i) + \int d\mathbf{r} n_e(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n_e(\mathbf{r}) u([n_e]; \mathbf{r}) + E_{xc}[n_e] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha \neq \beta} \frac{\tilde{Z}_\alpha \tilde{Z}_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (1.30)$$

где \tilde{Z}_α – заряд ядра и

$$v(\mathbf{r}) = - \sum_\alpha \frac{e\tilde{Z}_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|}, \quad (1.31)$$

$$u([n_e]; \mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (1.32)$$

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-шеровские 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 (1.31) можно заменить электрон-ионным псевдопотенциалом⁴

$$\sum_\alpha \left[\frac{-e^2 Z_\alpha}{r} + p_\alpha (|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) \right], \quad (1.33)$$

⁴Для удобства записываем в виде потенциальной энергии на один электрон.

где $p_\alpha(r)$ – его короткодействующая отталкивательная компонента.

Теперь валентность Z_α заменяет заряд ядра \tilde{Z}_α в (1.30) и роль остова в (1.28) – (1.30) значительно понижается⁵.

В простейшем случае, в версии Ашкрофта

$$p(r) = \begin{cases} +e^2 Z/r, & (r < r_c) \\ 0, & (r > r_c) \end{cases} \quad (1.34)$$

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 концентрации

$$n_+(r) = \bar{n}_e \theta(r), \quad (1.35)$$

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

$$\bar{n}_e \Omega = N_e, \quad (1.36)$$

N_e – число валентных электронов в нейтральной системе.

Потенциал (1.31) или (1.33) следует заменить на

$$- \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (1.37)$$

а последнее слагаемое в (1.30) – на

$$\frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n_+(\mathbf{r}) n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (1.38)$$

В такой формулировке – это простейшая самосогласованная модель, которая вообще имеет смысл: она пренебрегает ионной структурой, за исключением дальнедействующего притяжения. Н.Д. Лэнг и В. Кон использовали модель желе в качестве первого шага на пути создания теории металлической поверхности [70].

Хотя в модели желе объясняется много качественных особенностей реальных металлов, ее успехи количественного описания ограничиваются одним металлом, Na. Это обусловлено тем, что

⁵Строго говоря, псевдопотенциал является нелокальным, энергетически зависящим оператором. На практике эти детали опускаются как это, например, записано в (1.33).

объемная энергия (1.10) – (1.11) должна быть минимальна по отношению к r_s :

$$\left. \frac{d\varepsilon_J}{dr_s} \right|_{r_s=r_s^*} = 0. \quad (1.39)$$

Минимум достигается при значении $r_s^* = 4.1a_0$, близком к Na ($r_s^* = 3.99a_0$). 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 [73, 74].

Модель стабильного желе. Беря за основу функционал модели желе

$$E_J[n_e] = T_s[n_e] + E_{xc}[n_e] + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[n_e(\mathbf{r}) - n_+(\mathbf{r})][n_e(\mathbf{r}') - n_+(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (1.40)$$

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

$$\frac{e^2}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n_+(\mathbf{r})n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (1.41)$$

– не влияет на концентрацию электронов. Второе –

$$\int d\mathbf{r} \delta v(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r}), \quad (1.42)$$

$$\delta v(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \left[\frac{-e^2 Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + p_\alpha (|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) \right] + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (1.43)$$

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 радиуса r_0 . В ячейке фиктивное электростатическое самоотталкивание однородного положительного фона равно $3Z^2/5r_0$, а среднее для $\delta v(\mathbf{r})$ легко вычисляется:

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \frac{1}{Z} \int_0^{r_0} dr 4\pi r^2 \bar{n}_e \delta v(r) = -\frac{3}{10} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_s} + \langle p \rangle_{\text{WS}}, \quad (1.44)$$

$$\langle p \rangle_{\text{WS}} = \frac{a}{r_s^3}. \quad (1.45)$$

Таким образом, энергетический функционал стабильного желе имеет вид

$$E_{\text{SJ}}[n_e] = E_{\text{J}}[n_e] - \frac{3}{5} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_s} \int d\mathbf{r} n_+(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}). \quad (1.46)$$

Объемная энергия на один электрон

$$\varepsilon_{\text{SJ}} = \varepsilon_{\text{J}} - \frac{9}{10} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_s} + \frac{a}{r_s^3}, \quad (1.47)$$

а параметр отталкивания a фиксируется условием стабильности:

$$\left. \frac{d\varepsilon_{\text{SJ}}}{dr_s} \right|_{r_s=r_s^*} = 0, \quad (1.48)$$

$$a = \left[\frac{1}{3} r_s^4 \frac{d\varepsilon_{\text{J}}}{dr_s} + \frac{3}{10} e^2 Z^{2/3} r_s^2 \right]_{r_s^*} \quad (1.49)$$

и поэтому является функцией Z и r_s^* .

Подставляя (1.49) в (1.44) и (1.45), получим для потенциала

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \frac{r_s}{3} \left. \frac{d\varepsilon_{\text{J}}}{dr_s} \right|_{r_s=r_s^*}. \quad (1.50)$$

Он не зависит от Z и зануляется при $r_s^* = 4.1 a_0$. 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 (1.46), поверхностные свойства стабильного желе зависят только от r_s^* , в то время как объемные зависят также и от Z .

1.4. Характеристики поверхности

При рассмотрении важный интерес представляют три 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 [75].

По определению, W_e есть минимальная работа, которую необходимо затратить для удаления электрона из металла. Ее можно представить в виде поверхностной и объемной составляющих для системы с непрерывным спектром, то есть состоящей из большого числа частиц (рис. 3.4):

$$W_e \equiv -\mu_e = -e\bar{\phi} - \frac{\partial g(\bar{n}_e)}{\partial \bar{n}_e} \equiv -\bar{v}_{\text{eff}} - \varepsilon_F, \quad (1.51)$$

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

$$\sigma = \frac{1}{2A} [2E' - E], \quad (1.52)$$

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 [76, 77]

$$\tau = \sigma + A \frac{d\sigma}{dA}. \quad (1.53)$$

При $T > 0$ в этих определениях следует заменить 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 И. Смит в модели ступенчатого желе [78] использовал градиентное разложение, а электронную плотность задавал

пробной функцией. Вычисленные им значения W_e для ряда металлов удовлетворительно согласуются с экспериментами [79], однако значения σ оказались заниженными примерно в два раза по сравнению с экспериментальными [80].

Более корректное описание электронного распределения в модели желе вблизи поверхности получается с использованием уравнение Кона–Шема. Н.Д. Лэнг и В. Кон [71] 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 электрон-ионного взаимодействия в первом порядке разложения по малому псевдопотенциалу. Распределение плотности электронов имеет осцилляции вблизи плоской поверхности и экспоненциально спадает вовне, что также характерно и для сферической поверхности. Данный подход позволил получить несколько лучшее совпадение значений W_e и σ с экспериментальными значениями, чем в [78]. Дж.В. Ален и С.А. Райс [81] 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 Н.Д. Лэнга и В. 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 [71], несмотря на локальную аппроксимацию $E[n_e]$, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Теория [78] не учитывает осцилляций плотности электронов на поверхности металлов и точность в описании $\bar{\phi}$ в (1.51) падает с ростом r_s . Тем не менее значения W_e в [71] и [78] неплохо согласуются друг с другом. Причина согласия заключается в том, что в диапазоне плотностей, где осцилляции распределения электронов велики, сам поверхностный вклад $\bar{\phi}$ в W_e мал по сравнению с объемным.

Уместно напоминать, что стандартная модель желе имеет существенные недостатки. 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 нестабильного желе (НСЖ). Дж.П. Педью с соавторами [73, 74] предложил

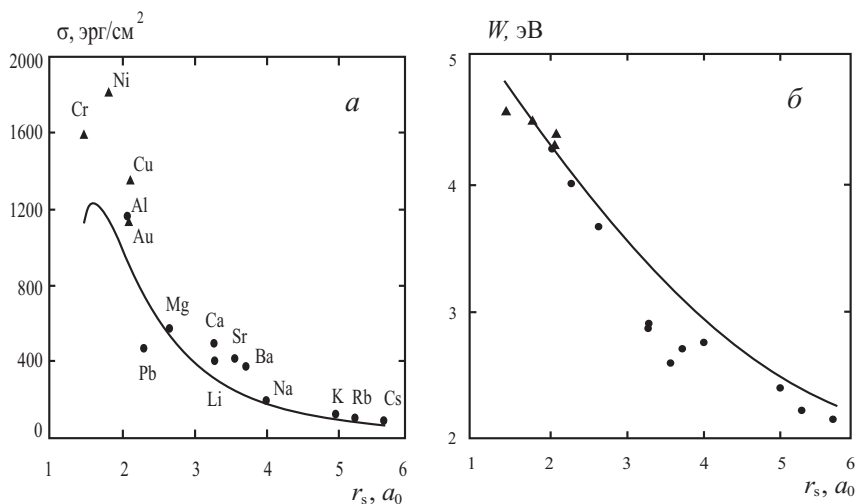


Рис. 1.1. Результаты вычислений [82–84] удельной поверхностной энергии металлов (а) и работы выхода электронов (б) в модели стабильного желе (сплошные линии). Экспериментальные значения: \blacktriangle – переходные, \bullet – простые металлы

модель стабильного желе (СЖ), которая почти так же проста, как и предыдущая, но дополняет ее введением псевдопотенциальной поправки. На рис. 1.1 приведены результаты самосогласованных вычислений свойств поликристаллов в версии Кона–Шема этой модели [82–84]. В [73, 85] показано, что подобные расчеты и решение уравнения Эйлера–Лагранжа с учетом первых двух градиентных поправок к кинетической энергии дают очень близкие результаты для поверхностной энергии, работы выхода и энергии образования вакансии.

Иной, значительно более трудоемкий, путь (*ab initio*) расчета поверхностных характеристик предложен в [86], где учитывалась дискретность решетки и энергетическая зависимость электрон-ионного псевдопотенциала.

В модели НСЖ (ей, в дальнейшем, соответствует индекс "J") Х. Бадд и И. Веннименус [87] сформулировали две теоремы или правила сумм: "объем – поверхность" и "поверхность – поверхность". Первая из них связывает разность электростатического потенциала между плоской поверхностью и объемом металла со средней

на электрон энергией однородного электронного газа:

$$\bar{n}_e \frac{d\bar{\varepsilon}_J}{d\bar{n}_e} = e\phi(0) - e\bar{\phi}. \quad (1.54)$$

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

$$\frac{d\sigma_{J0}}{d\bar{n}_{e0}} = -e \int_{-\infty}^0 dx [\phi_0(x) - \bar{\phi}_0]. \quad (1.55)$$

Дополнительные правила сумм были сформулированы и тестированы в [88–93] для сферических поверхностей в моделях НСЖ и СЖ. Все эти теоремы позволяют контролировать точность вычислений, основанных на тех или иных приближениях.

1.5. Метод определения размерных поправок

Размерные зависимости потенциала ионизации, энергии прилипания, поверхностной энергии, как правило, определяются численными методами [9, 94–131]. Однако для больших металлических кластеров возможно аналитическое рассмотрение задачи. В данном разделе аналитический метод 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 [90–92].

В вычислительной физике малых металлических частиц, по-видимому, пионерской была работа М. Чини [94], 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 [132]. В [96], как и у М. Чини, содержатся

результаты только численных расчетов IP. В [95] 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, по их мнению, орбитального вырождения уровней в реальном кластере. Наблюдаемые в экспериментах осцилляции ионизационного потенциала оказались гораздо слабее предсказанных, то есть вычисленных методом Кона–Шема в модели желе.

Одна из попыток самосогласованного изучения системы, состоящей из малого числа атомов металла, в которой объемные и поверхностные свойства играют одинаково важную роль, была проведена в [44]. В таком малом кластере “оптимизированная” модель НСЖ привела к “расширению” частицы и, соответственно, к размерному уменьшению концентрации атомов в ней (модельный эффект).

Современные представления о равновесной форме металлических кластеров свидетельствуют о возможности ее аппроксимации сферой только при полном заполнении электронных оболочек (магические числа атомов [117]). При ее частичном заполнении должна происходить эллипсоидальная деформация частицы. Более того, с уменьшением размеров кластеры, по-видимому, теряют свои металлические свойства [11, 129]. Но в целом же кластер сжат силами поверхностного натяжения, которые являются универсальными независимо от того с какой системой приходится иметь дело.

Представляет интерес исследование 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. Это расстояние сильно зависит от симметрии объекта и природы материала.

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 отсутствуют надежные экспериментальные данные, правила сумм являются единственными критериями строгости расчетов.

В серии работ [87–93] сформулированы правила сумм (теоремы) для металлической поверхности. Х. Бадд и И. Веннименус [87] эту задачу решали для пластины толщиной L ($L \rightarrow \infty$) в приближении линейного отклика неоднородного электронного газа на слабую деформацию ионного желе. П. Цише и Д. Леман [88] 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.В. Погосовым с соавторами [90–92] была сформулирована иерархия теорем, первые две из которых соответствуют (1.54) и (1.55), а последующие содержат размерные поправки, обусловленные кривизной поверхности.

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

$$\mu_e = +e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta G}{\delta n_e(\mathbf{r})}, \quad (1.56)$$

$$\mu_i = -Ze\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta G}{\delta n_i(\mathbf{r})}. \quad (1.57)$$

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

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi e[n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})], \quad \phi(r/R \rightarrow \infty) \rightarrow 0. \quad (1.58)$$

В общем случае под радиусом R частицы следует понимать радиус “эквимолекулярной” разделяющей поверхности Гиббса. Запишем условие электронейтральности $N_e = ZN_i$ в интегральном

виде:

$$\int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 [n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})] = 0. \quad (1.59)$$

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

$$Y = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{Y_k}{R^k}. \quad (1.60)$$

Члены нулевого порядка разложения являются характеристиками плоской поверхности. Используя (1.60) и вид оператора

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

для изотропного случая, уравнение Пуассона можно представить в виде бесконечной серии уравнений. Переходя к переменной $x = r - R$, используя формальное разложение

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{R} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left(\frac{x - R}{R} \right)^k, \quad (1.61)$$

первые два уравнения этой серии в пределе $R \rightarrow \infty$ записываются как

$$\nabla^2 \phi_0(x) = -4\pi e [n_{e0}(x) - Zn_{i0}(x)], \quad \nabla \phi_0(\pm\infty) = 0, \quad \phi_0(\infty) = 0, \quad (1.62)$$

$$\nabla^2 \phi_1(x) + 2\nabla \phi_0(x) = -4\pi e [n_{e1}(x) - Zn_{i1}(x)], \quad \nabla \phi_1(\pm\infty) = 0, \quad \phi_1(\infty) = 0. \quad (1.63)$$

Для краткости записи в уравнениях (1.62), (1.63) и подобных им используем обозначения $\nabla \equiv d/dx$, $\nabla^2 \equiv d^2/dx^2$.

Интегрирование в (1.62) дает

$$\bar{\phi}_0 \equiv \phi_0(-\infty) = -4\pi e \int_{-\infty}^{\infty} dx x [n_{e0}(x) - Zn_{i0}(x)], \quad (1.64)$$

$$\phi_0(x) = \bar{\phi}_0 - 4\pi e \int_{-\infty}^x dx' (x - x') [n_{e0}(x') - Zn_{i0}(x')]. \quad (1.65)$$

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 (1.62) и (1.63). Вследствие интегрирования в (1.63) от x до ∞ имеем

$$\phi_1(x) = 2 \int_x^{\infty} dx' \phi_0(x') - 4\pi e \int_x^{\infty} dx' \int_{x'}^{\infty} dx'' [n_{e1}(x'') - Zn_{i1}(x'')]. \quad (1.66)$$

Выполняя интегрирование по частям последнего слагаемого в (1.66), и полагая $x = 0$, получим

$$\phi_1(0) = 2 \int_0^{\infty} dx \phi_0(x) - 4\pi e \int_0^{\infty} dx x [n_{e1}(x) - Zn_{i1}(x)]. \quad (1.67)$$

С другой стороны, в результате интегрирования (1.63) в пределах $-\infty$ и x , полагая затем $x = 0$, получим

$$\bar{\phi}_1 - \phi_1(0) = 2 \int_{-\infty}^0 dx [\phi_0(x) - \bar{\phi}_0] - 4\pi e \int_{-\infty}^0 dx x [n_{e1}(x) - Zn_{i1}(x)]. \quad (1.68)$$

Комбинируя (1.67) и (1.68), получим в самой общей записи выражение

$$\bar{\phi}_1 = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx [\phi_0(x) - \bar{\phi}_0 \theta(-x)] - 4\pi e \int_{-\infty}^{\infty} dx x [n_{e1}(x) - Zn_{i1}(x)]. \quad (1.69)$$

Из (1.59) и интегрирования уравнения (1.62) следует тривиальное равенство

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx [n_{e0}(x) - Zn_{i0}(x)] = 0, \quad (1.70)$$

и уравнение связи

$$e \int_{-\infty}^{\infty} dx [n_{e1}(x) - Zn_{i1}(x)] = -2e \int_{-\infty}^{\infty} dx x [n_{e0}(x) - Zn_{i0}(x)] = \frac{\bar{\phi}_0}{2\pi}. \quad (1.71)$$

Выражение (1.71) 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 стиле работ [88, 89] для сферической поверхности со ступенчатым (исходно жестко заданным) ионным распределением.

Линейный отклик. Правила сумм. Представим ионную подсистему металлического кластера сферической формы в виде однородного положительно заряженного фона,

$$Zn_i(\mathbf{r}, R) = \bar{n}_e \theta(r - R), \quad (1.72)$$

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

$$\delta n_+(r) = \begin{cases} -\delta \bar{n}_e, & 0 < r < R, \\ \bar{n}_e - \delta \bar{n}_e, & R < r < R + \delta R. \end{cases} \quad (1.73)$$

Тогда из условия сохранения полного положительного заряда при деформации следует

$$\delta R = \frac{R \delta \bar{n}_e}{3(\bar{n}_e - \delta \bar{n}_e)}. \quad (1.74)$$

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

$$\delta E = -e \int_0^{R+\delta R} dr 4\pi r^2 [\phi(r) - \phi(0)] \delta n_+(r). \quad (1.75)$$

Энергию металлических частиц, в которых доля поверхностных атомов относительно невелика и где справедливы разложения типа (1.60), можно представить в виде суммы

$$E = N_e \bar{\epsilon}_J + 4\pi R^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\sigma_{Jk}}{R^k}. \quad (1.76)$$

Проварьируем выражение (1.76) и сравним результат с (1.75). После преобразований получим правила сумм в произвольном порядке разложения по степеням $1/R$:

$$\bar{n}_e \frac{d\bar{\varepsilon}_J}{d\bar{n}_e} = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{(2-k)\sigma_{Jk}}{\bar{n}_e} - 3 \frac{d\sigma_{Jk}}{d\bar{n}_e} + eR[\phi_k(0) - \bar{\phi}_k] - 3e \int_{-\infty}^0 dx \left(1 + \frac{x}{R}\right)^2 [\phi_k(x) - \bar{\phi}_k] \right\} \frac{1}{R^{k+1}}. \quad (1.77)$$

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 (1.77) совпадает с (1.54), а второе имеет вид

$$-2 \frac{\sigma_{J0}}{\bar{n}_e} + 3 \frac{d\sigma_{J0}}{d\bar{n}_e} = e\phi_1(0) - e\bar{\phi}_1 - 3e \int_{-\infty}^0 dx [\phi_0(x) - \bar{\phi}_0]. \quad (1.78)$$

Часть этой формулы можно исключить по теореме (1.55), а остаток выглядит как

$$2 \frac{\sigma_{J0}}{\bar{n}_{e0}} + e\phi_1(0) - e\bar{\phi}_1 = 0. \quad (1.79)$$

Аналогичные манипуляции несложно провести и для сферической полости, которой можно моделировать кластер вакансий. Различие здесь только в граничном условии уравнений (1.62) и (1.63): значения потенциалов в центре полости отлично от нуля. Но и в этом случае, для полости, теорема (1.79) остается справедливой. В таком виде “плоско-сферическое” правило сумм получено впервые в [90]. Впоследствии оно было сформулировано в [93] для “жесткой” вакансии с помощью масштабного преобразования.

Градиентное разложение в модели желе. Для вычисления энергетических характеристик сферической 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 М.П.А. Фишера и М. Вортиса [99], предложенный для критических зародышей (капелек простых жидкостей) на кулоновские системы конечного размера.

Уравнение (1.56) в модели желе для металлической сферы имеет вид (1.23). 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 (1.60) в (1.23), 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

$$\mu_{e0}(x) = e\phi_0(x) + \frac{\partial g_0}{\partial n_{e0}} - \frac{\partial g_{20}}{\partial n_{e0}} (\nabla n_{e0})^2 - 2g_{20} \nabla^2 n_{e0}, \quad (1.80)$$

$$\mu_{i0}(x) = -Ze\phi_0(x), \quad (1.81)$$

$$\begin{aligned} \mu_{e1}(x) = +e\phi_1(x) + \frac{\partial^2 g_0}{\partial n_{e0}^2} n_{e1} - 2 \frac{\partial g_{20}}{\partial n_{e0}} (\nabla n_{e0} \nabla n_{e1} - n_{e1} \nabla^2 n_{e0}) - \\ - \frac{\partial^2 g_{20}}{\partial n_{e0}^2} n_{e1} (\nabla n_{e0})^2 - 2g_{20} (\nabla^2 n_{e1} + 2\nabla n_{e0}), \end{aligned} \quad (1.82)$$

$$\mu_{i1}(x) = -Ze\phi_1(x), \quad (1.83)$$

Все коэффициенты, входящие в уравнения (1.80), (1.81) и (1.62), 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 $x = -\infty$, получим точные соотношения:

$$\bar{\mu}_{e0} = +e\bar{\phi}_0 + \bar{g}'_{(e)}, \quad \bar{\mu}_{i0} = -Ze\bar{\phi}_0 \quad (1.84)$$

$$\bar{\mu}_{e1} = +e\bar{\phi}_1 + \bar{n}_{e1} \bar{g}''_{(ee)}, \quad \bar{\mu}_{i1} = -Ze\bar{\phi}_1, \quad (1.85)$$

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”:

$$\langle \mu_{a0,1}(x) \rangle = -\frac{1}{\bar{n}_{a0}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \mu_{a0,1}(x) \nabla n_{a0}(x), \quad (1.86)$$

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 (1.84)–(1.86), 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 (1.72), $Z\nabla n_i(x) = -\bar{n}_{e0}\delta(-x)$. После простых преобразований имеем

$$\langle \mu_{e0} \rangle = \bar{\varepsilon}_{J0} + e\phi_0(0), \quad \langle \mu_{e0} \rangle + \frac{1}{Z} \langle \mu_{i0} \rangle = \bar{\varepsilon}_{J0}. \quad (1.87)$$

Соотношения (1.87) фактически следуют из “плоско – сферической” теоремы [90]. Ранее они были получены в рамках градиентного разложения в работах [133, 134], где использованы представления макроскопической электродинамики о приповерхностном распределении плотности недостающего заряда после удаления электрона из металла.

В соответствии с определением удельной поверхностной энергии (1.52) для сферы запишем

$$\sigma = \frac{1}{A} \{E[n_e(\mathbf{r}, R), n_i(\mathbf{r}, R)] - E[\bar{n}_e\theta(r - R), \bar{n}_i\theta(r - R)]\}, \quad (1.88)$$

где $A = 4\pi R^2$ – площадь поверхности, $\theta(-x)$ – единичная ступенчатая функция.

Это определение с методической точки зрения удобно опробовать на разных моделях, различая их по степени сложности.

Применяя (1.88) к модели НСЖ, это выражение можно детально переписать в виде

$$\sigma_J 4\pi R^2 = \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \left[g + g_2(\nabla n_e)^2 + \frac{e}{2}\phi(n_e - Zn_i) - \bar{g}\theta(r - R) \right]. \quad (1.89)$$

В нулевом порядке разложения σ по степеням $1/R$ в [90–92], получен точный результат:

$$\sigma_{J0} = 2 \int_{-\infty}^\infty dx \left[g_{20}(\nabla n_{e0})^2 + \frac{e}{2}\phi_0(n_{e0} - Zn_{i0}) \right], \quad (1.90)$$

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), то есть $n_{i1}^{\text{rig}}(x) = 0$, тогда $\bar{n}_{e1}^{\text{rig}} \equiv n_{e1}^{\text{rig}}(x = -\infty) = 0$ и для первой размерной поправки $\sigma_{J1}^{\text{rig}}/R$ следует:

$$\begin{aligned} \sigma_{J1}^{\text{rig}} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x \left[g_0 + g_{20}(\nabla n_{e0})^2 + \frac{e}{2} \phi_0 (n_{e0} - Z n_{i0}) - \bar{g}_0 \theta(-x) \right] + \\ + \frac{\bar{\phi}_0}{2\pi} \left[\bar{\varepsilon}_{J0} + e \phi_0(0) - \frac{e \bar{\phi}_0}{4} \right]. \quad (1.91) \end{aligned}$$

Основываясь на конкретных вычислениях, укажем, что оба слагаемых в правой части (1.91) сравнимы по величине и противоположны по знаку [90, 134]. Впоследствии выражение (1.91) вывели для вакансии К. Файоллах и Дж.П. Педью в модели СЖ [85].

Из уравнений (1.63), (1.82), (1.86) и соотношения (1.90) следуют выражения

$$\langle \mu_{e1}^{\text{rig}}(x) \rangle = \frac{2\sigma_{J0}}{\bar{n}_{e0}} + e \phi_1^{\text{rig}}(0) = \bar{\mu}_{e1}^{\text{rig}} = +e \bar{\phi}_1^{\text{rig}}, \quad \bar{\mu}_{e1}^{\text{rig}} + \frac{1}{Z} \bar{\mu}_{i1}^{\text{rig}} = 0, \quad (1.92)$$

где

$$\phi_1^{\text{rig}}(0) = 2 \int_0^{\infty} dx \phi_0(x) - 4\pi e \int_0^{\infty} dx x n_{e1}^{\text{rig}}(x), \quad (1.93)$$

$$\bar{\phi}_1^{\text{rig}} = -8\pi e \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 [n_{e0}(x) - \bar{n}_{e0} \theta(-x)] - 4\pi e \int_{-\infty}^{\infty} dx x n_{e1}^{\text{rig}}(x). \quad (1.94)$$

Выражение для $\langle \mu_{e1}^{\text{rig}}(x) \rangle$ удовлетворяет правилу сумм (1.79).

Учтем способность кластера спонтанно сжиматься под действием поверхностных сил, что повлияет на все вычисляемые размерные поправки. Для этого используем МСЖ.

Модель стабильного желе. Модели СЖ металлического шарика соответствует функционал электронной плотности

$$\begin{aligned} \Omega[n] = G[n_e] - \mu_e \int d\mathbf{r} n_e(\mathbf{r}) - \mu_i \int d\mathbf{r} n_i(\mathbf{r}) + \\ + \frac{e}{2} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) [n_e(\mathbf{r}) - \bar{n}_e \theta(r - R)] - \Delta \bar{\varepsilon} \int d\mathbf{r} \bar{n}_e \theta(r - R) + \\ + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \int d\mathbf{r} \theta(r - R) [n_e(\mathbf{r}) - \bar{n}_e \theta(r - R)]. \quad (1.95) \end{aligned}$$

Последние два члена в (1.95) учитывают структуру ионной подсистемы [73]. Распределение положительного заряда является однородным внутри кластера и равно нулю вне его. В этой модели используются псевдопотенциальные представления об электрон-ионном взаимодействии. Энергия, приходящаяся на один электрон однородного металла в модели СЖ, равна

$$\bar{\varepsilon}_{\text{SJ}} = \bar{\varepsilon}_{\text{J}} + \Delta\bar{\varepsilon}, \quad (1.96)$$

где

$$\Delta\bar{\varepsilon} = \varepsilon_{\text{M}}(\bar{n}) + \bar{w}_{\text{R}}(\bar{n}, r_c), \quad \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \bar{n} \frac{\partial \Delta\bar{\varepsilon}}{\partial \bar{n}} = \tilde{\varepsilon} + \varepsilon_{\text{M}} + \bar{w}_{\text{R}}. \quad (1.97)$$

$\bar{w}_{\text{R}} = 2\pi e^2 \bar{n}_e r_c^2$ – усредненная по ячейке Вигнера–Зейтца (радиуса $r_0 = Z^{1/3} r_s$) разница между псевдопотенциалом иона и электростатическим потенциалом однородного положительно заряженного фона, r_c – радиус псевдопотенциала Ашкрофта, $\varepsilon_{\text{M}}(\bar{n}) = -0,9e^2 Z/r_0$ – энергия (Маделунга) точечных ионов с валентностью Z , погруженных в однородный отрицательно заряженный фон, $\tilde{\varepsilon}$ – собственная электростатическая энергия однородного отрицательно-фона внутри ячейки

$$\tilde{\varepsilon} = -\frac{2}{3}\varepsilon_{\text{M}}. \quad (1.98)$$

В выражении (1.96) опущен небольшой член, связанный с зонной структурой [50, 73].

Равновесное распределение $n_e(r)$ теперь удовлетворяет уравнению

$$\mu_e = e\phi(\mathbf{r}) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(r - R) + \frac{\delta G}{\delta n_e(\mathbf{r})}. \quad (1.99)$$

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 предполагаем, что сфера-желе деформируется также однородно и изотропно, то есть $n_{i1}(r) = \bar{n}_1 \theta(r - R)$, а $n_{e1}(r)$ от этого условия свободно.

Поверхностную энергию сферической поверхности определим

из (1.95):

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{SJ}} 4\pi R^2 = & \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 \left\{ g + g_2 (\nabla n_e)^2 + \frac{e}{2} \phi [n_e(r) - \bar{n}_e \theta(r - R)] + \right. \\ & \left. + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} n_e(r) \theta(r - R) \right\} - \int_0^{R_0} dr 4\pi r^2 [\bar{g} + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \bar{n}_e], \quad (1.100) \end{aligned}$$

где разница R и R_0 определена выше.

Рассмотрим плоский и сферические случаи в (1.99) и (1.100) 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:

$$P(\bar{n}_e, n_i) = P_0(\bar{n}_{e0}, \bar{n}_{i0}) + P_1(\bar{n}_{e0}, \bar{n}_{i0})/R + \dots$$

Так как сфера находится в вакууме, вследствие механического равновесия давление в ее центре в пределе $R \rightarrow \infty$ равно нулю, $P_0 = 0$. Используя определение $P = -(\partial E / \partial V)_N$, запишем выражение $P_0 = \bar{n}_0^2 (\partial \bar{\varepsilon}_{\text{SJ}} / \partial \bar{n}_0)$, из которого для плоской поверхности сразу следуют соотношения

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}_{\text{J0}}}{\partial \bar{n}_{e0}} = - \frac{\partial \Delta \bar{\varepsilon}_0}{\partial \bar{n}_{e0}}, \quad (1.101)$$

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} = -\bar{n}_{e0} \frac{\partial \bar{\varepsilon}_{\text{J0}}}{\partial \bar{n}_{e0}}. \quad (1.102)$$

При выводе (1.101) и (1.102) учтено, что $n_0 V = N$, $E = \bar{\varepsilon}_{\text{SJ}} N$. Из уравнения (1.101) находится равновесное значение $r_c(\bar{n}_{e0})$ [73] (см. (3.26)).

Теперь запишем необходимые уравнения для плоского случая:

$$\mu_{e0}(x) = e\phi_0(x) + \frac{\partial g_0}{\partial n_{e0}} - \frac{\partial g_{20}}{\partial n_{e0}} (\nabla n_{e0})^2 - 2g_{20} \nabla^2 n_{e0} + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} \theta(-x), \quad (1.103)$$

$$\mu_{i0}(x) = -Ze\phi_0(x), \quad (1.104)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{SJ0}} = & \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ g_0 + g_{20} (\nabla n_{e0})^2 + \frac{e}{2} \phi_0 [n_{e0} - \bar{n}_{e0} \theta(-x)] + \right. \\ & \left. + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} n_{e0} \theta(-x) - [\bar{g}_0 + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} \bar{n}_{e0}] \theta(-x) \right\}. \quad (1.105) \end{aligned}$$

В этой модели удельная поверхностная энергия в [73] формально определяется как сумма НСЖ – составляющей и стабилизационной добавки:

$$\sigma_{SJ0} = \sigma_{J0} + \langle \delta v \rangle_{WS0} \int_{-\infty}^0 dx [n_{e0}(x) - \bar{n}_{e0}]. \quad (1.106)$$

Это выражение можно модифицировать.

Умножим (1.103) на $\nabla n_{e0}(x)$, а результат представим в виде

$$\nabla \left[g_0 - g_{20}(\nabla n_{e0})^2 + e\phi_0 n_{e0} + \frac{1}{8\pi}(\nabla\phi_0)^2 - \mu_{e0} n_{e0} \right] - e\bar{n}_{e0}\theta(-x)\nabla\phi_0 + \langle \delta v \rangle_{WS0} \theta(-x)\nabla n_{e0} = 0 = -\nabla P_{N0}(x). \quad (1.107)$$

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

Проинтегрируем (1.107) в пределах $-\infty \dots \infty$, а результат представим как

$$\langle \mu_{e0} \rangle = e\phi_0(0) + \frac{\bar{g}_0}{\bar{n}_{e0}} - \langle \delta v \rangle_{WS0} \left[\frac{n_{e0}(0)}{\bar{n}_{e0}} - 1 \right], \quad (1.108)$$

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 (1.108) совпадает с соответствующим выражением из работ [73,93].

Проинтегрировав (1.107) в пределах $-\infty \dots x$, получим:

$$g_0(x) = \bar{g}_0 + \mu_{e0}(n_{e0} - \bar{n}_{e0}) - e\phi_0[n_{e0} - \bar{n}_{e0}\theta(-x)] - \frac{1}{8\pi}(\nabla\phi_0)^2 - \langle \delta v \rangle_{WS0} [n_{e0}\theta(-x) - \bar{n}_{e0}] + g_{20}(\nabla n_{e0})^2. \quad (1.109)$$

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

$$e\bar{\phi}_0 + \frac{\partial \bar{g}_0}{\partial \bar{n}_{e0}} + \langle \delta v \rangle_{WS0} = e\phi_0(0) + \frac{\bar{g}_0}{\bar{n}_{e0}} - \langle \delta v \rangle_{WS0} \left[\frac{n_{e0}(0)}{\bar{n}_{e0}} - 1 \right]. \quad (1.110)$$

Это соотношение является следствием условия равенства нулю нормальной к поверхности компоненты давления. Далее, учитывая (1.101) и (1.102), можно представить (1.110) в виде

$$e\phi_0(0) - e\bar{\phi}_0 = \langle \delta v \rangle_{WS0} \left[\frac{n_{e0}(0)}{\bar{n}_{e0}} - 1 \right] \quad (1.111)$$

или

$$e\phi_0(0) - e\bar{\phi}_0 = [\bar{n}_{e0} - n_{e0}(0)] \bar{\varepsilon}'_{J0}. \quad (1.112)$$

Здесь “штрих” означает прямую производную по \bar{n}_{e0} . Выражение (1.112) носит название теоремы “объем-поверхность” [136]. Как следствие вириальной теоремы, оно получено в [136] масштабным преобразованием. В нашей формулировке (1.111) 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 (1.109) в (1.105). Учитывая условия нормировки, после некоторых преобразований получим

$$\sigma_{SJ0} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[g_{20} (\nabla n_{e0})^2 + \frac{1}{8\pi} (\nabla \phi_0)^2 \right]. \quad (1.113)$$

Правило сумм (1.113) справедливо для СЖ точно так же, как и для НСЖ (см. (1.90)) и может быть использовано для контроля точности прямых вычислений σ_{SJ0} по формуле (1.106) [137–139]. Отличие между (1.113) и (1.90) лишь в том, что в эти формулы подставляются электронные профили, оптимальные для разных моделей.

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. На самом деле, в теорию следует вводить поверхностный стресс τ вместо σ . Так как рассматриваемые модели “изотропны”, то для простоты будем считать $\sigma_0 = \tau_0$ и

$$P(\bar{n}_{e0}, \bar{n}_{i0}) = P_0 + \frac{\partial P_0}{\partial \bar{n}_{e0}} \frac{\bar{n}_{e1}}{R} + \frac{\partial P_0}{\partial \bar{n}_{i0}} \frac{\bar{n}_{i1}}{R} + \dots, \quad (1.114)$$

где $P_0 \equiv P(\bar{n}_{e0}, \bar{n}_{i0})$. При низких температурах ($P_0=0$) можно использовать уравнение (1.114) для нахождения \bar{n}_1 :

$$\bar{n}_{e1} = \bar{n}_{e0} \frac{2\sigma_{SJ0}}{B_0}, \quad (1.115)$$

где B_0 - объемный модуль сжатия,

$$B_0 = \bar{n}_{e0}^2 (\bar{n}_{e0} \bar{\varepsilon}_{SJ0})'' . \quad (1.116)$$

Из (1.115) следует хорошо известное выражение для среднего межэлектронного расстояния в кластере⁶:

$$\frac{r_s}{r_{s0}} = \left(1 + \frac{2\sigma_{SJ0}}{B_0 R} \right)^{1/3} . \quad (1.117)$$

Запишем теперь уравнения для μ_{e1} :

$$\begin{aligned} \mu_{e1}(x) = e\phi_1(x) + n_{e1}(x) \frac{\partial^2 g_0}{\partial n_{e0}^2} + \\ + \bar{n}_{e1} \theta(-x) \frac{\partial \langle \delta v \rangle_{WS0}}{\partial n_{e0}} + \text{градиентные члены} \end{aligned} \quad (1.118)$$

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

$$\bar{\mu}_{e1} = e\bar{\phi}_1 + \bar{n}_{e1} (\bar{n}_{e0} \bar{\varepsilon}_{SJ0}'' + \bar{\varepsilon}_{J0}') . \quad (1.119)$$

Далее, учитывая (1.115), имеем

$$\bar{\mu}_{e1} = e\bar{\phi}_1 + \frac{2\sigma_{SJ0}}{\bar{n}_{e0}} \left(1 + \frac{\bar{\varepsilon}'_{J0}}{\bar{n}_{e0} \bar{\varepsilon}''_{SJ0}} \right) , \quad (1.120)$$

где второе слагаемое содержит только величины для плоского случая, а $\bar{\phi}_1$ определяется (1.69).

Умножим теперь (1.118) 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 *усредненное по поверхности* значение химического потенциала

$$\begin{aligned} \langle \mu_{e1} \rangle = \frac{2\sigma_{SJ0}}{\bar{n}_{e0}} + \frac{\bar{n}_{e1}}{\bar{n}_{e0}} e [\phi_0(0) - \bar{\phi}_0] + e\phi_1(0) - \\ - n_{e1} \langle \delta v \rangle'_{WS0} \left[\frac{n_{e0}(0)}{\bar{n}_{e0}} - 1 \right] . \end{aligned} \quad (1.121)$$

⁶Здесь уместно напомнить хорошо известный экспериментальный факт [140]: вблизи точки плавления величина σ_0/B_0 является универсальной длиной. Например, для Cu, Ni и Na она равна 0,35, 0,39 и 0,67 a_0 , соответственно.

Вследствие того, что в равновесии $\mu_{e1}(x) = \text{const}$ в (1.118), из равенства $\bar{\mu}_{e1}$ и $\langle \mu_{e1} \rangle$ следует “плоско – сферическое” правило сумм

$$\frac{2\sigma_{\text{SJ0}}}{\bar{n}_{e0}} = e\bar{\phi}_1 - e\phi_1(0) + n_{e1} \left[\bar{g}_0'' + \langle \delta v \rangle'_{\text{WS0}} \frac{n_{e0}(0)}{\bar{n}_{e0}} + \frac{1}{\bar{n}_{e0}} [e\bar{\phi}_0 - e\phi_0(0)] \right]. \quad (1.122)$$

Для несжимаемой системы системы $\bar{n}_{e1} = 0$ и соотношение (1.122) формально переходит в (1.79).

Для упругого стабильного желе, учитывая (1.111), правило сумм (1.122) окончательно может быть записано в виде,

$$\frac{2\sigma_{\text{SJ0}}}{\bar{n}_{e0}} = e\bar{\phi}_1 - e\phi_1(0) + \bar{n}_{e1} [\bar{\varepsilon}'_{\text{J0}} + [\bar{n}_{e0} - n_{e0}(0)] \bar{\varepsilon}''_{\text{J0}}]. \quad (1.123)$$

В этой формулировке оно корректирует аналогичный результат, полученный в [93] для “жесткой” вакансии. Точное соотношение (1.123) 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 данными кон-шемовских 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 (1.111), (1.115), (1.120), (1.123) 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.

Глава 2

КЛАСТЕРЫ АТОМОВ И ВАКАНСИЙ

2.1. Общие сведения

Одно из центральных мест в физике кластеров занимает проблема определения потенциала ионизации IP (Ionization Potential) и энергии прилипания электронов EA (Electron Affinity). Измерения [11] демонстрируют их немонотонные размерные зависимости (рис. 2.1). Неоднократно они рассчитывались в модели НСЖ [12]. При этом теория строилась исключительно для кластера, плотность материала в центре которого не отличается от плотности массивного образца. Такая точка зрения соответствует абсолютно жесткой системе. С другой стороны, эксперименты [101, 104, 105] указывают на наличие размерной деформации нейтральных частиц.

По-видимому, впервые сжатие натриевых кластеров было рассчитано в [95], цезиевых – в [102], а медных – в [111]. Сжатие может приводить к некоторым тензоэмиссионным эффектам в кластерах [103, 112, 113, 135]. 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 радиуса 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

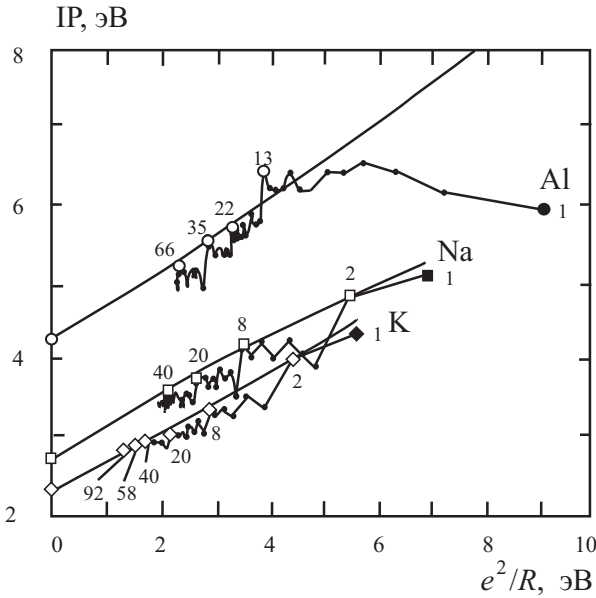


Рис. 2.1. Размерная зависимость потенциала ионизации кластеров [11]. Пересечение монотонной зависимости $IP(R)$ с вертикальной осью дает значение работ выхода из плоской поверхности. На кривых проставлены числа атомов в кластере

покажем, что в целом кластер сжимается¹.

Следуя общепринятому определению

$$IP = E_{N-1} - E_N, \quad EA = E_N - E_{N+1}, \quad (2.1)$$

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

$$IP = -\mu_{e0} - \frac{\mu_{e1}}{R} + \frac{e^2}{2R} + O\left(\frac{1}{R^2}\right) \equiv W_{e0} + \alpha \frac{e^2}{R}, \quad (2.2)$$

$$EA = -\mu_{e0} - \frac{\mu_{e1}}{R} - \frac{e^2}{2R} \equiv W_{e0} - \beta \frac{e^2}{R}, \quad (2.3)$$

¹Коллапс вещества в кластере под действием поверхностных сил проявляется в порядке $1/R$. В §6.11, посвященном диэлектрическим кластерам, также показано, что спонтанное растяжение, как реакция кластера на коллапс, проявляется в порядке $1/R^2$.

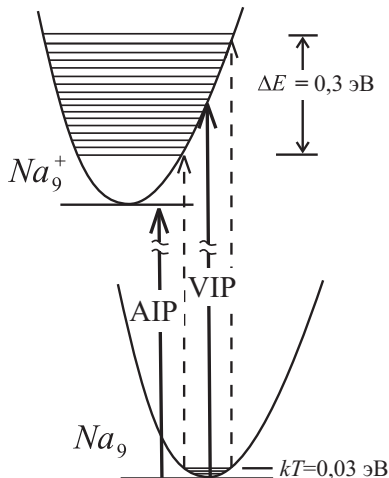


Рис. 2.2. Энергетическая схема, демонстрирующая различие адиабатического (AIP) и вертикального (VIP) потенциала ионизации молекулы Na_9 [11]

$$\alpha = \frac{1}{2} - \frac{\mu_{e1}}{e^2}, \quad \beta = \frac{1}{2} + \frac{\mu_{e1}}{e^2}, \quad (2.4)$$

где α и β – безразмерные коэффициенты, определяющие первые размерные поправки потенциала ионизации и энергии прилипания; поправка $e^2/2R$ появляется вследствие 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 поверхности и дополнительное слагаемое от электростатического поверхностного барьера.

Переход в основное состояние ионизированного кластера, требующий минимальную энергию возбуждения, является адиабатическим (форма кластера-молекулы не изменяется). Вертикальный потенциал ионизации воплощает принцип Франка-Кондона (то есть выброс электрона осуществляется без сопутствующего изменения геометрии) и всегда превышает адиабатический. Это связано с возбуждением колебательных степеней свободы. На рис.

2.2 приведена диаграмма фотоионизационного процесса $\text{Na}_9 \rightarrow \text{Na}_9^+ + e$.

2.2. Прямой вариационный метод. Аналитические разложения энергии

В данном разделе развита теория размерного классического эффекта потенциала ионизации частицы и энергия прилипания электронов, найдена квантовая поправка к этим величинам, определена первая поправка по радиусу к поверхностной энергии частицы. Решение задачи проведено аналитически [134, 141] для жесткого кластера в модели НСЖ. Распределение электронной плотности описывалось с помощью однопараметрических монотонных пробных функций.

Численное решение уравнений Эйлера–Лагранжа получить весьма сложно², 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 [94, 96]. М. Чини [94] электронную плотность моделировал многопараметрической пробной функцией, с помощью которой получил для W_{e0} всего на 10% более близкие к эксперименту результаты, чем И.Р. Смит [78]. Д.Р. Снайдер и З.С. Сорбелло [96] использовали двухпараметрическую пробную функцию, которая изначально некорректно описывает электронное распределение, так как предполагает наличие нескомпенсированного заряда в центре нейтральной сферической частицы. Вследствие 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

²Авторам известны только две работы [108, 142], в которых эта задача была выполнена.

поправки, как будет показано ниже, весьма чувствительны к вариационной процедуре и к последовательности ее выполнения.

Однопараметрические функции $n_e(r)$ в [134, 141] выбирались в виде

$$n_e(r) = \bar{n}_0 f [b(r - R')], \quad (2.5)$$

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 будем понимать радиус распределения ионов. Радиусы R' и R связаны условием электронейтральности. В дальнейшем рассмотрим также и заряженные кластеры, поэтому условие электронейтральности следует переписать в более общем виде

$$\int d\mathbf{r} [n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})] = \Delta N. \quad (2.6)$$

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, будем опускать индекс “ e ” и “ J ”, соответствующий электронной подсистеме и модели нестабильного желе.

Воспользуемся функционалом в версии (1.9) – (1.11), (1.20) и аппроксимацией Пайнса–Нозьера для ε_{cor} , которая оказалась более удобной для аналитических преобразований, чем остальные известные в настоящее время аппроксимации:

$$\varepsilon_{\text{cor}} = -0.0474 - 0.0155 \ln[k_F(r)] \quad (2.7)$$

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

В принципе должны учитываться градиентные поправки к общему – корреляционной энергии. Однако, в [68] показано, что они малы, и выяснены причины их малости.

Используя замену переменных, для поверхностной энергии можно написать

$$\sigma_J(R) = \left(\frac{R'}{R}\right)^2 \frac{1}{b} \int_{-a'}^{\infty} dx \left(1 + \frac{x}{a'}\right)^2 [g + g_2(\nabla n)^2 + \frac{e}{2}\phi(n(x) - \bar{n}\theta(-x)) - \bar{g}\theta(-x)], \quad (2.8)$$

где $a' = bR'$, $x = b(r - R')$; значение вариационного параметра b по теореме Хюэнберга–Кона определяется из условия

$$\frac{d\sigma_J(b, R)}{db} = 0. \quad (2.9)$$

Макроскопический подход, строго говоря, неприменим в случае частиц настолько малых, что электронная жидкость существенно неоднородна даже в сердцевине частицы, то есть при $b' \approx R'$. Значение $a' = \infty$ соответствует плоской поверхности. Для этого случая значения σ_{J0} рассчитал И.Р. Смит [78]. Поправки, учитывающие кривизну, определяются из (2.8) 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 (2.6), то есть определяется уравнением

$$3(a')^3 \int_{-a'}^{\infty} dx \left(1 + \frac{x}{a}\right)^2 f(x) = (bR)^3 + \Delta a, \quad (2.10)$$

где $\Delta a = 3\Delta N b_0^3 / (4\pi \bar{n}_0)$. Напомним, что здесь использованы безразмерные параметры $a' = bR'$ и $a = bR$, где R – радиус ионного желе, а R' – эффективный радиус электронного облака частицы, сформированного валентными электронами.

Уравнение (2.10) позволяет записать (2.8) в виде

$$\sigma_J(R) = \sigma_J^0 + \frac{\sigma_J^1}{bR} + \dots \quad (2.11)$$

Здесь $\sigma_J^0 \equiv \sigma_{J0}$, а $\sigma_{J1} \equiv \sigma_J^1/b$ (см. (1.61)). Параметр b также разлагаем в ряд

$$b = b_0 + \frac{b_1}{b_0 R} + \dots \quad (2.12)$$

В плоском случае

$$\begin{aligned} \sigma_J^0 = \frac{1}{b} \int_{-\infty}^{\infty} dx [g_0 + g_{20}(\nabla n_0)^2 + \\ + \frac{e}{2}\phi_0 [n_0(x) - \bar{n}\theta\left(-\frac{x}{b}\right)] - \bar{g}_0\theta\left(-\frac{x}{b}\right)]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Результат аналитических вычислений компактно может быть записан в виде

$$\sigma_J^{0,1} = C_q^{0,1} \frac{\bar{n}_0^2}{b_0^3} - \frac{1}{b_0} \left(C_t^{0,1} \bar{n}_0^{5/3} + C_{\text{ex}}^{0,1} \bar{n}_0^{4/3} + C_{\text{cor}}^{0,1} \bar{n}_0 \right) + C_g^{0,1} b_0 \bar{n}_0. \quad (2.14)$$

Значения коэффициентов зависят от вида пробной функции (см. табл. 2.1). Величина b_0 является корнем биквадратного уравнения, как это следует из (2.9) и (2.14):

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

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

$$b_1 = b_0 \frac{2C_q^1 \bar{n}_0^2 + b_0^2 \left(-C_t^1 \bar{n}_0^{5/3} + C_{\text{ex}}^1 \bar{n}_0^{4/3} + C_{\text{cor}}^1 \bar{n}_0 \right)}{6C_q^0 \bar{n}_0^2 - C_\Sigma \bar{n}_0 b_0^2}. \quad (2.15)$$

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.

2.3. Квазиклассическое представление заряженных кластеров

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

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

где $n(r)$ соответствует нейтральной частице.

При наличии на частице избыточного заряда $-\epsilon\Delta N$ электронная плотность изменяется на $\delta n(r)$:

$$\int d\mathbf{r} \delta n(r) = \Delta N. \quad (2.16)$$

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

$$\Delta E(\Delta N) = E_{N+\Delta N-1} - E_{N+\Delta N}. \quad (2.17)$$

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

$$IP = \Delta E(0) = E_{N-1} - E_N, \quad EA = \Delta E(1) = E_N - E_{N+1}. \quad (2.18)$$

Для плоской поверхности $IP = EA = W_0 = -dE/dN$. 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

$$IP = W_0 + \frac{(+e)^2}{2R}, \quad EA = W_0 - \frac{(-e)^2}{2R}. \quad (2.19)$$

Величина IP и EA могут быть также найдены иным путем (вычислением работы сил электростатического изображения) [143, 144]:

$$IP = W_0 + \frac{3e^2}{8R}, \quad EA = W_0 - \frac{5e^2}{8R}. \quad (2.20)$$

Применимость формул (2.19), (2.20) для определения работы выхода и энергии сродства электрона часто дискутируется (например, [128, 131]).

В связи с этим заметим, что $-IP$ в (2.20) 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 вычислить в рамках макроскопической электродинамики, разбивая заряд на малые доли и внося каждую из них по очереди. Вычисляя эту работу, обнаруживаем, что суммарная работа сил электростатического изображения теперь дается формулой (2.19). 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:

$$|\Delta N| \ll \bar{n} \frac{4\pi R^2}{b}. \quad (2.21)$$

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 (2.21) или $|\Delta N| \ll N$ перестройка спектра, обусловленная зарядом $-e\Delta N$, сводится, в первую очередь, к его электростатическому самодействию (см. комментарии к рис. 2.4).

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

$$E_{N+\Delta N} [n^0(r) + \delta n(r)] = E_{N+\Delta N}|_{n^0(r)} + \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{N+\Delta N}}{\delta n(r)} \Big|_{n^0(r)} \delta n(r) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\delta^2 E_{N+\Delta N}}{\delta n(r_1) \delta n(r_2)} \Big|_{n^0(r)} \delta n(r_1) \delta n(r_2) + \dots \quad (2.22)$$

В этом выражении верхний индекс “0” соответствует электронному профилю нейтрального кластера (далее будем его опускать). При выполнении неравенства (2.21) 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”

$$\delta n(r) = \begin{cases} 0, & 0 < r \leq R - l, \\ \Delta \bar{n}, & R - l \leq r \leq R, \\ 0, & r > R, \end{cases} \quad (2.23)$$

где l – ширина узкого слоя вблизи поверхности, в котором распределен избыточный заряд. Тогда из (2.23) и условия нормировки (2.16) следует, что

$$\Delta \bar{n} = \frac{\Delta N}{V(-3y + 3y^2 - y^3)}, \quad (2.24)$$

где $V = 4\pi R^3/3$, $y = l/R \ll 1$. Из структуры второго интеграла в правой части (2.22) следует, что главный вклад дает электростатическая компонента. Подставляя (2.23), в результате интегрирования получим

$$\frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\delta n(r_1) \delta n(r_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{(e\Delta N)^2}{2R} \left(1 + \frac{y}{3}\right) + \dots \quad (2.25)$$

Теперь (2.22) приближенно можно переписать в виде

$$E_{N+\Delta N} \simeq E_N + \mu\Delta N + \frac{(e\Delta N)^2}{2R}, \quad (2.26)$$

где μ – химический потенциал электронов нейтрального кластера.

Это означает, что главные размерные поправки к IP и EA принципиально не зависят от величины параметра y и поэтому этот результат свободен от ошибок вариационного метода. Результат (2.26) фактически соответствует теореме Купменса [146]. Согласно этой теореме, собственные значения (одноэлектронные энергии) эффективного гамильтониана являются потенциалами ионизации в приближении замороженных орбиталей, то есть если считается, что в результате ионизации электронной оболочки удаляется один электрон вместе с его одноэлектронной волновой функцией, тогда как остальные одноэлектронные состояния остаются неизменными.

Пытаясь уточнить результат, для однопараметрических функций вида (2.5) в качестве $\delta n(r)$ разумно выбрать функции имеющие максимум вблизи поверхности и монотонно убывающие по обе стороны. Из соображения математического удобства используем

$$\delta n(r) = -C \frac{dn(r)}{dr}. \quad (2.27)$$

Константа C для заряженных частиц определяется условием нормировки (2.6), знак “–” учитывает уменьшение $n(r)$ с ростом r ,

$$C = \frac{\Delta N}{4\pi R^2 \bar{n}}. \quad (2.28)$$

Так как химический потенциал нейтральной частицы зависит от радиуса, из (2.22) заключаем, что

$$E_{N+\Delta N} - E_N = \mu(R)\Delta N + \frac{(e\Delta N)^2}{2R} + O\left(\frac{1}{R^2}\right). \quad (2.29)$$

Форма квадратичного по заряду члена в (2.29) получена для случая, когда малы безразмерные параметры $(Rb)^{-1}$ и Cb , то есть концентрация избыточного заряда мала по сравнению с концентрацией собственных электронов. Для $\Delta N = \pm 1$ из (2.29) следует

$$E_N - E_{N\pm 1} = \mp \mu(b, R) + \frac{e^2}{2R} = \pm W_0 + \frac{e^2}{2R} \mp \frac{\mu^1}{b_0 R}, \quad (2.30)$$

где $\mu^1/b_0 \equiv \mu_1$ (см. (1.61)). Отсюда легко установить IP и EA.

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

$$IP = W_0 + \frac{e^2}{2(R + \delta)}, \quad (2.31)$$

где R – радиус ионного желе, $(R + \delta)$ – эффективный радиус электронного облака, $\delta \sim 1 - 2 a_0$ [147]. 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 [141]. Несмотря на это формула (2.31) широко используется при интерпретации экспериментов.

2.4. Особенности поверхности

Вычислительная процедура предыдущих разделов реализована для двух пробных функций, наиболее часто используемых при изучении поверхностных свойств [9]. Рассмотрим две из них:

$$f(r) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \exp [b(r - R')], & r \leq R', \\ \frac{1}{2} \exp [b(R' - r)], & r \geq R', \end{cases} \quad (2.32)$$

и

$$f(r) = \frac{1}{1 + \exp [b(r - R')]} \quad (2.33)$$

С помощью (2.10) можно найти связь между a' и a . Так, для функции (2.33) она имеет вид

$$a' = a \left[1 - \frac{\pi^2}{3a} + \frac{\Delta a}{3a^3} + O \left(\frac{1}{a^4} \right) \right]. \quad (2.34)$$

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 $1/(Rb^2)^3$. Для заряженной частицы он дополнительно сдвигается на величину $-\Delta N/(4\pi\bar{n}R^2)$. Простой вид пробных функций позволяет получить аналитические зависимости $\sigma(b, R)$.

³Эта разница фактически и учтена в (2.31) посредством введения величины δ .

Таблица 2.1. Значения коэффициентов (а. е., $\hbar = e = m = 1$) в выражении (2.14), рассчитанные с использованием различных пробных функций. (Верхнее значение коэффициентов соответствует плоской поверхности, нижнее - первым размерным поправкам [141].)

Функция	C_q	C_t	C_{ex}	$C_{cor} \times 10^3$	$C_g \times 10^3$
(2.32)	1,571	1,642	0,250	6,587	9,63
	0	0,540	0,196	11,62	11,1
(2.33)	3,768	2,184	0,329	8,556	6,94
	0	0,824	0,275	16,21	14,1

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 (2.33):

$$\sigma_t(R) = \sigma_t^0 \left(1 + \frac{0.366}{a} \right), \quad \sigma_t^0 = -0.228(3\pi^2)^{2/3} \bar{n}^{5/3} \frac{1}{b_0}.$$

Отрицательный знак σ_t^0 обусловлен тем, что при возникновении границы раздела, часть электронов выходит в свободное пространство. Увеличение объема, занимаемого электронами (при сохранении их числа) уменьшает кинетическую энергию. 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 $-\sigma_q^1$, которая обращается в нуль. Этот неожиданный результат – всего лишь следствие “антисимметричной” формы пробных (однопараметрических) функций⁴. В табл. 2.1 приведены значения коэффициентов для $\sigma^{0,1}$.

Результаты вычислений $b^{0,1}$, $\sigma^{0,1}$ по формулам (2.14) и (2.15) для щелочных металлов слабо зависят от вида пробной функции. Для “лучшей” из них данные вычислений приведены в табл. 2.2.

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 [68], значительно ниже экспериментальных [80] и слабо зависит от выбора пробных функций. Из данных

⁴подробно обсуждается в §4.8 (см. рис. 4.5).

Таблица 2.2. Величины, вычисленные с функцией (2.33) [141]

Величина	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^{trig} , [эВ]	2,18	2,25	2,35	2,47	2,58

таблиц можно проверить правила сумм (1.90), (1.91), выражающее σ_0 через градиентную и электростатическую ее составляющие. Наблюдается замечательное выполнение правил сумм [85, 90, 149].

Работа выхода электронов из полубесконечного металла $W_0 = -\mu_0$ определяется из уравнения (1.80). Решение (1.80) получить сложно, поэтому используем вариационные функции для $n(r)$, “оптимальность” которых определяется условием (2.9). Такие оптимальные функции $n^0(x)$ далее подставляются в (1.80). Оказывается, что хотя $n^0(x)$ и “оптимальны”, тем не менее в (1.80) 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. 2.3 изображена зависимость $\mu_0(x)$ для функций (2.32) и (2.33). Из рис. 2.3 следует, что условие $\mu(x) = \text{const}$ для (2.33) выполняется лучше, чем для (2.32). Работа выхода нами определяется как разность $E_{N-1} - E_N$ или, что то же самое, как

$$W_0 = - \lim_{R \rightarrow \infty} \int d^3r \frac{\delta E}{\delta n(r)} \frac{dn(r)}{dN} = - \mu_0(r)|_{r=R} \equiv -\langle \mu_0(x) \rangle. \quad (2.35)$$

Функция dn/dN повторяет форму $\delta n(r)$ из (2.27). 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 (2.35) с большой точностью совпадает с вычислениями по (1.87). Напомним, что в случае точного решения (1.80), то есть для истинной концентрации $n(r)$, вычисления W_0 по (1.84) и (1.87) были бы адекватны. Результаты вычислений приведены в табл. 2.2. И.Р. Смит, работая также в

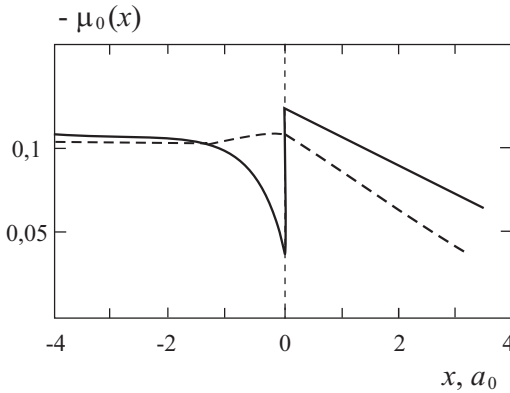


Рис. 2.3. Графическая зависимость $-\mu_0(x)$ (в а.е.=27,21 эВ), полученная для натрия с использованием функций (2.32) (сплошная линия) и (2.33) (штриховая линия).

рамках прямого вариационного метода, пренебрег зависимость $\mu(x)$ и рассчитал W по (1.84), что является достаточно искусственной процедурой. В аналитическом виде для μ_1 с учетом правила сумм (1.90) получено выражение

$$\mu_1 = -e\bar{\phi}_0 \left(\frac{\alpha}{b_0} + \frac{b_1}{b_0^3} \right) - 6 \frac{\sigma_{g0}}{\bar{n}_0}. \quad (2.36)$$

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 (2.32) и (2.33), 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 (2.32) и (2.33), соответственно. Для применения правил сумм требуется, строго говоря, знание “точного” профиля электронной плотности, иначе неизбежны ошибки. Приведем еще один яркий пример.

Обозначим в виде $\sum_{k=0}^{\infty} I_s^{(k)}$ отношение правой части к левой в (1.77). Эта сумма должна равняться 1. Тестовый расчет для кластера Na_{138} прямым вариационным методом с учетом только двух первых членов разложения дает $\sum_{k=0}^1 I_s^{(k)} = 0,2501$ по сравнению с самосогласованными вычислениями [89] методом Кона–Шема для всего ряда: $\sum_{k=0}^{\infty} I_s^{(k)} = 1,0038$.

Таблица 2.3. Значения μ_1 [эВ· a_0]: верхнее – расчет для (2.32), нижние – для (2.33) [92]

Формула	Cs	Rb	K	Na	Li
(1.92)	1,33	1,30	1,27	1,07	0,727
	1,32	1,30	1,28	1,14	0,911
(2.36)	0,365	0,465	0,550	1,08	1,87
	0,601	0,604	0,604	0,566	0,454

Контроль вычислений μ_1 по формулам (2.36) осуществлялся по формуле (1.92). 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 для μ_1 (1.92) указывают на малость вклада члена, содержащего $n_1(x)$, по сравнению с $2\sigma_0/\bar{n}_0$. Результаты приведены в табл. 2.3. Сопоставление расчетных данных для σ_1 по (2.14) и (1.91), и их хорошее взаимное совпадение, указывают на корректность вычислений и возможность использования любого из предложенных способов расчета. Для μ_1 подобное сравнение данных табл. 2.2 и 2.3 указывает на резкую зависимость результатов от способа вычисления. Это и не удивительно, так как прямой вариационный метод в данной задаче, минимизирует только поверхностную энергию и гарантирует точность именно ее вычисления. К сожалению, в выражении (1.92) не удастся полностью перейти к характеристикам плоской поверхности. Поэтому сделать выбор между формулами (2.36) и (1.92) 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 $e^2/2R$, то есть размерный эффект потенциала ионизации и энергии прилипания определяется главным образом электростатическим “самодействием” нескомпенсированного единичного заряда [132].

Использованный вариант метода функционала плотности, предполагает малую неоднородность системы. Последнее означает выполнение неравенства $\xi = 2b^{-1}k_F \gg 1$. В условиях применения только первой градиентной поправки величина ξ близка к единице, что с общих позиций нельзя считать удовлетворительным. Однако, это затруднение, как известно, присуще всем работам,

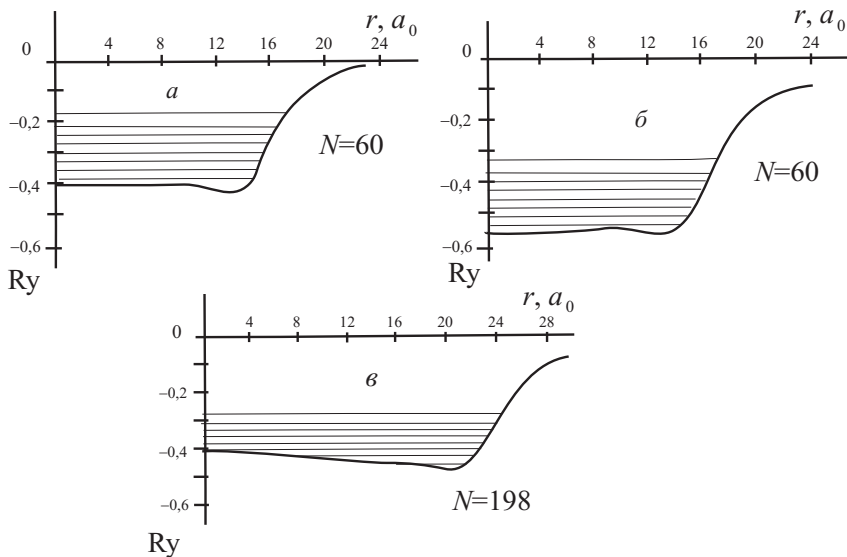


Рис. 2.4. Кон-шемовские вычисления спектра и потенциального поля в кластерах натрия [97]: *a* – Na_{60} , *б* – Na_{60}^+ , *в* – Na_{198}

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.

На рис. 2.4 приведены потенциальные профили и спектры нейтральных ($N = 60, 198$) и однократно ионизованного ($N = 60$) кластеров натрия, рассчитанные В. Экардтом методом Кона–Шема. Сдвиг одноэлектронного потенциала для Na_{60}^+ по сравнению с Na_{60} весьма близок к величине e^2/R .

Остановимся коротко на эксперименте [132] по измерению $\text{IP}(R)$ щелочных металлов (см. также [130]). В печи, нагретой до 1075 К, помещался, например, натрий и нагнетался буферный газ (Ne, Ar, Xe), давление которого поддерживалось постоянным ($\sim 10^5$ Па). В стенке печи имелось малое отверстие (сопло), соединяющее печь и камеру с гораздо более низким давлением газа. 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 плотности материала кластеров плотности массивного металла (хотя кластер сжат поверхностными силами). Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных зависимостей $IP(R)$ подтверждает в целом выводы для классического размерного эффекта⁵

2.5. Вакансионные состояния позитрона и позитрония

Одним из весьма чувствительных методов диагностики объемных дефектов и состояния поверхности в ультрадисперсных средах является метод аннигиляции позитронов [153–155]. Основной характеристикой позитрона является энергия связи и время жизни в среде.

Обычно позитроны эмиттируются 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 1 кэВ поступает уже в исследуемый металл. Далее, всего за несколько пикосекунд позитрон термализуется, рассеиваясь на фононах. Являясь античастицами 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

⁵Размерные зависимости $IP(N)$ измерены для: K_N ($N < 40$), $K_N Li$ ($N < 25$), $K_N Mg$ ($N < 25$), $K_N Zn$ ($N < 25$) в [150]; Al_N ($N < 70$) в [151]; Bi_N ($N < 60$) в [152]. Большая коллекция измерений собрана в [131].

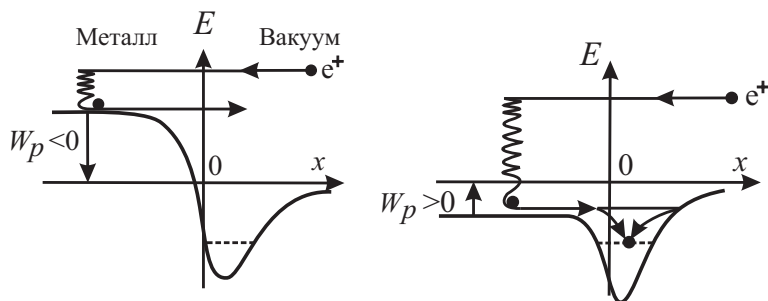


Рис. 2.5. Энергетические схемы потенциалов взаимодействия позитрона с металлами, для которых $W_p < 0$ или $W_p > 0$ [163]

равна $Ry/2$. Позитрону, встретившемуся с вакансией, может быть энергетически выгодным локализоваться в ней [153, 154, 156–158]. Механизм резонансного рассеяния на моновакансиях обеспечивает очень высокие скорости захвата [154, 158–160], а это приводит, естественно, к увеличению времени его жизни в образце, что наблюдается на опыте [161]. 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 [162] о 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 (рис. 2.5), на которых он может быть также локализован и в дальнейшем аннигилировать. Измерение времени жизни позитронов, потока вторичной эмиссии, работы выхода позволяют судить о дефектном состоянии материала [157].

В работе [164] наблюдалось ослабление интенсивности позитронов, эмитируемых 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.

В данном разделе излагаются результаты теоретических исследований состояний позитрона и атома позитрония в вакансии металлов [165, 166]. В МСЖ 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.

Работа выхода локализованного в вакансии позитрона W_p^{vac} отличается от W_p на величину энергии связи позитрона в вакансии E_b :

$$W_p^{\text{vac}} = W_p + E_b. \quad (2.37)$$

Если $W_p < 0$, то возможно изменение знака работы выхода, $W_p^{\text{vac}} > 0$ (рис. 2.5). К числу металлов с отрицательными значениями W_p относятся, например, медь, алюминий, железо, молибден, никель, хром, титан. Для них в [167–171] 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 [172] была доказана невозможность образования Ps в объеме металла. Атомы Ps образуются на хвосте электронного распределения за поверхностью [167–171]. 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:

$$W_{Ps} = W_e + W_p - \frac{Ry}{2}, \quad W_{Ps}^{\text{vac}} = W_{Ps} + E_b, \quad (2.38)$$

где W_e – работа выхода электрона.

В экспериментах с ростом температуры наблюдается уменьшение W_{Ps} по абсолютной величине [173, 174]. 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 [175–179] и позитрония, определенных как (2.37) и (2.38).

Энергия образования пустой вакансии. Из соображения математического удобства предположим, что металлический образец имеет форму сферы радиуса R , в центре которой находится вакансия радиуса r_0 , который определим как радиус сферической

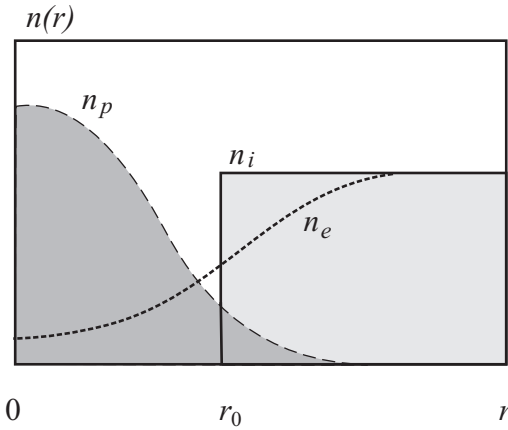


Рис. 2.6. Пространственные профили электронов, ионов и позитрона в вакансии

ячейки Вигнера–Зейтца. Электронная жидкость находится в поле ионов, распределение которых жестко задано в виде ступенек:

$$n_i(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0, \\ \bar{n}, & r_0 < r < R, \\ 0, & r > R. \end{cases} \quad (2.39)$$

В градиентной версии модели СЖ функционал кинетической энергии представлен с учетом членов (1.20) и (1.21). Для учета электронных корреляций использовалась аппроксимация Пайнса–Нозьера (2.7). Определим энергию, требуемую для образования вакансии, как разность энергий неоднородного и однородного металла:

$$\epsilon_{\text{vac}} = E[n(r)] - E[\bar{n}\theta(r - r_0)]. \quad (2.40)$$

Вид $n(r)$ и величина ϵ_{vac} зависят от того, является ли вакансия “пустой” или “возмущенной” локализованным в ней позитроном.

Не решая соответствующего уравнения Эйлера для электронного распределения $n(r)$, зададим его в виде (рис. 2.6)

$$n(r) = \bar{n} \begin{cases} B_1 \exp[b(r - r_0)], & r < r_0, \\ 1 - B_2 \exp[b(r_0 - r)], & r > r_0, \end{cases} \quad (2.41)$$

где b – вариационный параметр, величина которого будет найдена в результате минимизации (2.40).

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 радиуса $R \rightarrow \infty$. Определив $\epsilon_{\text{vac}} = 4\pi r_0^2 \sigma$, условие минимума энергии можно записать в виде

$$\frac{d\sigma[\bar{n}, b, r_0]}{db} = 0, \quad (2.42)$$

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. табл. 2.3). В целом для простых металлов ϵ_{vac} является монотонной функцией r_s и для щелочных металлов наблюдается неплохое согласие с экспериментальными данными из [180]. Причина остальных различий заключается в экспоненциальном (слишком резком) характере спада электронного профиля (2.41) вглубь вакансии. Это подтверждает сравнение значений электронной плотности (2.41) и кон-шевского профиля в модели НСЖ [181] в центре вакансии алюминия: $n(0)/n^{KS}(0) \approx 1/6$. Вычисления методом Кона–Шема в модели СЖ [93] дают $\epsilon_{\text{vac}} = 0,34, 1,02$ эВ для Na, Al, соответственно.

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:

$$W_p = E_{\text{tot}}^{(3)} - E_{\text{tot}}^{(2)}, \quad W_p^{\text{vac}} = E_{\text{tot}}^{(3)} - E_{\text{tot}}^{(1)}, \quad E_b = E_{\text{tot}}^{(2)} - E_{\text{tot}}^{(1)}. \quad (2.43)$$

Величину E_{tot} определяем как

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{SJ}} + E_p, \quad (2.44)$$

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

$$E_{\text{SJ}} = E^{\text{bulk}} + \epsilon_{\text{vac}}, \quad (2.45)$$

где E^{bulk} – соответствует энергии “невозмущенного” однородно-го металла. Тогда E^{bulk} будет сокращаться во всех определениях (2.43).

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:

$$E_p = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\hbar^2}{2m_p} |\nabla\psi(r)|^2 - e\phi(r)n_p(r) + n_p(r)\varepsilon_{\text{cor}}^{p-e}[n_e(r), n_p(r)] + E_0\theta(r-r_0)\theta(R-r)n_p(r) \right], \quad (2.46)$$

где первое слагаемое соответствует кинетической энергии позитрона, второе – электростатическому взаимодействию позитрона с металлом, третье – вклад позитрон–электронных корреляций, четвертый член описывает некулоновское позитрон–ионное взаимодействие в каждой из ячеек Вигнера–Зейтца (эта величина рассчитана в [176, 177] в псевдопотенциальном приближении), $\theta(-x)$ – ступенчатая функция Хевисайда.

Когда позитрон свободен в пределах 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, второй интеграл в (2.46) соответствует величине электростатического барьера (с противоположным знаком) на границе макроскопического образца $-e\bar{\phi}_0$. В этом случае

$$E_p^{(2)} = -e\bar{\phi}_0 + \varepsilon_{\text{cor}}^{p-e}[\bar{n}_e, \bar{n}_p] + E_0, \quad (2.47)$$

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, $\bar{n}_p = 3/(4\pi R^3)$.

Благодаря (2.47), определение работы выхода W_p упрощается

$$W_p = \epsilon_{\text{vac}}^{(3)} - \left[\epsilon_{\text{vac}}^{(2)} + E_p^{(2)} \right], \quad (2.48)$$

где энергия $\epsilon_{\text{vac}}^{(3)} = \epsilon_{\text{vac}}^{(2)} \equiv \epsilon_{\text{vac}}$ соответствует “пустой” вакансии.

Корреляционный вклад $\varepsilon_{\text{cor}}^{p-e}[n_e(r), n_p(r)]$ 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 Ниеминена и Боронски [181] для корреляционного функционала в приближении локальной плотности, которое (несколько упрощенное) было использовано в [165, 166]:

$$\varepsilon_{\text{cor}}^{p-e} = n_{<} [a(n_{>}) + b(n_{>})n_{<} + c(n_{>})n_{<}^2], \quad a(n) \equiv \varepsilon_1(n),$$

$$b(n) = \frac{1}{n} [3\varepsilon_2(n) - 2\varepsilon_1(n) - \varepsilon_3(n)], \quad c(n) = \frac{1}{n^2} [\varepsilon_3(n) + \varepsilon_1(n) - 2\varepsilon_2(n)].$$

$$\varepsilon_1(0, 56 < r_s < 8, 0) = -\frac{13.15111}{(r_s + 2, 5)^2} + \frac{2, 8655}{r_s + 2, 5} - 0, 6298,$$

$$\varepsilon_2 = \begin{cases} -\frac{28,3225}{(r_s+5)^2} + \frac{6,4466}{r_s+5} - 0, 52548, & 0, 8 < r_s < 6, \\ -0, 17378 - 0, 033874(r_s - 6), & 6 < r_s < 14, \end{cases}$$

$$\varepsilon_3 = -0, 10248 + 0, 0066125(r_s - 2)$$

(энергия записана в ридбергах, а длина – в боровских радиусах). Для удобства записи в этом выражении подразумевается $n \equiv n_p(r)$, $r_s \equiv r_{sp}(r)$ 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 другой. Например, в центре вакансии $n_p > n_e$, а вдали от нее $n_p < n_e$ (рис. 2.6).

Допустим, что основное состояние локализованного в вакансии позитрона описывается параметризованной волновой функцией

$$\psi(r) = \sqrt{\frac{a^3}{8\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}ar\right). \quad (2.49)$$

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 в виде (2.41). 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 (то есть 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.

Таблица 2.4. Расчетные/экспериментальные значения (в эВ) энергии образования вакансий, работ выхода позитронов и атомов позитрония [165, 166]. (Экспериментальные значения для ϵ_{vac} взяты из [180]; для W_p и W_{P_s} - из [167, 168, 170, 171, 176, 182].)

	ϵ_{vac}	W_{e0}	$\epsilon_{\text{vac}}^{(2)}$	W_p	W_p^{vac}	W_{P_s}	$W_{P_s}^{\text{vac}}$
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

Эта же часть будет присутствовать при нахождении энергии связи позитрона в вакансии по определению (2.40):

$$E_b = \left(\epsilon_{\text{vac}}^{(2)} + E_p^{(2)} \right) - \left(\epsilon_{\text{vac}}^{(1)} + E_p^{(1)} \right). \quad (2.50)$$

В табл. 2.4 приведены результаты вычислений работ выхода свободного позитрона W_p и W_{P_s} для ряда металлов. Работа выхода W_p складывается из нескольких членов разных по знаку (для некоторых металлов близких по величине) и поэтому весьма чувствительна к вычислению 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_{P_s} 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 величине.

В табл. 2.4 также представлены результаты расчетов энергии возмущенной позитроном вакансии $\epsilon_{\text{vac}}^{(2)}$ и соответствующих работ выхода W_p^{vac} и $W_{P_s}^{\text{vac}}$. Локализованный позитрон стимулирует дополнительные затекания электронной жидкости внутрь вакансии

(уменьшается параметр b) тем самым как бы увеличивая энергию образования вакансии, поэтому $\epsilon_{\text{vac}}^{(2)} > \epsilon_{\text{vac}}^{(1)} = \epsilon_{\text{vac}}^{(3)}$. В сравнении значений W_p и W_p^{vac} очевидно изменение знака работы выхода позитрона при его эмиссии из вакансии для металлов имеющих $W_p < 0$. Для позитрона в этих металлах теория дает энергию связи $E_b > |W_p|$ (см. (2.37)). Для атомов позитрония наблюдается $W_{Ps} < 0$, $W_{Ps}^{\text{vac}} > 0$ для всех 17 металлов, исследованных в [165, 166].

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 [165, 166]. Эти значения близки к результатам [181].

Итак в модели стабильного желе авторами [165, 166] вычислены энергии образования вакансии, энергии связи позитрона в вакансии, а также работы выхода позитрона и позитрония. Расчеты проделанные для 17 элементов показывают, что для металлов, обладающих отрицательными работами выхода квазисвободного позитрона, наличие вакансий в приповерхностной области приводит к изменению знака работ выхода.

Все работы по исследованию позитронов в вакансии предполагают металл *жестким*, то есть 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 $1/a$, получим $\Delta r_0 = \hbar^2 a^3 / (48m_p \pi r_0 B)$, B – объемный модуль сжатия. Для алюминия и натрия получаем $\Delta r_0 = 0,06$ и $0,19 a_0$, соответственно, что составляет значительную величину – проценты от r_0 . В связи с этим интересно отметить работу [183], 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 понизил энергию связи: с 3,44 до 2,38 эВ.

2.6. Эффект спонтанного сжатия кластеров

Вопрос о самопроизвольной деформации металлических частиц ставится давно и является дискуссионным. Знак деформации зависит от чистоты поверхности и ее кривизны [10]. Наличие положительной кривизны идеально чистой поверхности приводит к сжатию.

В обзоре [11] при детальном анализе экспериментальных измерений IP и EA (рис. 2.1) выделены значения α и β (см. определения (2.2) и (2.3)) 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 величиной $\alpha = 0,41$. Приведенные данные не позволяют сделать какой-либо вывод о монотонности зависимостей $\alpha(r_s)$ и $\beta(r_s)$ (рис. 2.7), 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 [11, 130]. Это означает, что упускается ряд эффектов, среди которых важную роль играют температурные зависимости $W_0(T)$, $\mu_1(T)$ в (2.4), а также спонтанная деформация кластеров.

Исследованию этих эффектов для материалов в твердом состоянии посвящены работы авторов [137–139].

Аддитивный вклад в потенциал ионизации. Неоднократные попытки вычислить α для жестких и холодных кластеров в различных аппроксимациях модели НСЖ [90, 96, 106, 108–110] (см. рис. 2.7) также не дали однозначного ответа о зависимости $\alpha(r_s)$, хотя они едины в одном, а именно в ее величине: $0,4 \lesssim \alpha(r_s) \lesssim 0,5$. Полученные в [137–139] теоремы оказались пригодными для оценки влияния самосжатия в жестких (rigid) и холодных кластерах. Воспользуемся выражением (1.119).

Удобно представить величины μ_1 и $\bar{\phi}_1$ в виде сумм

$$\mu_1 = \mu_1^{\text{rig}} + \delta\mu_1, \quad \bar{\phi}_1 = \bar{\phi}_1^{\text{rig}} + \delta\bar{\phi}_1, \quad (2.51)$$

первый член в правой части которых соответствует жесткому кластеру. Для такого кластера ($\bar{n}_1 = 0$) вторые слагаемые в (1.119) выпадают и

$$\mu_1^{\text{rig}} = e\bar{\phi}_1^{\text{rig}}. \quad (2.52)$$

Следовательно, рассчитанные ранее величины α^{rig} в [90, 96, 106, 108–110] можно интерпретировать как $1/2 - \bar{\phi}_1^{\text{rig}}/e$.

Согласно [141] дно потенциала $\phi^{\text{rig}}(R) < 0$ сдвигается вверх по шкале энергий с уменьшением R , то есть $\bar{\phi}_1^{\text{rig}} > 0$ так, что по

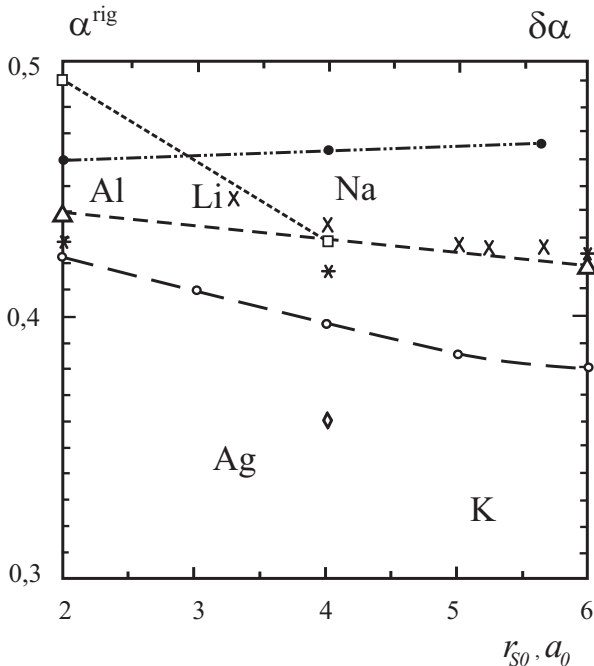


Рис. 2.7. Результаты расчетов $\alpha^{\text{rig}} = 1/2 - \mu_1^{\text{rig}}/e^2$ в различных моделях при $T = 0$: \square – [96], \diamond – [90], \times – [106], $*$ – [108], \triangle – [109], \circ – [110]. Для сравнения приведены также величины $\delta\bar{\mu}_1$ (в виде $\delta\alpha = 1/2 - \delta\mu_1/e^2$), обусловленные самосжатием, рассчитанные по (2.57) для кластеров в модели СЖ (\bullet) [186], (\blacksquare) – экспериментальные значения α из [11]

крайней мере $\alpha^{\text{rig}} < 1/2$. Теперь, определив величину $\delta\bar{\phi}_1$, а затем $\delta\mu_1$, получим аддитивный вклад в μ_1^{rig} .

Чтобы вычислить $\delta\bar{\phi}_1$ обратимся к (1.69). В самом общем случае, независимо от модели, имеем

$$\begin{aligned} \delta\bar{\phi}_1 &= \bar{\phi}_1 - \bar{\phi}_1^{\text{rig}} = \\ &= -4\pi e \int_{-\infty}^{\infty} dx x \left[n_{e1}(x) - n_{e1}^{\text{rig}}(x) - Zn_{i1}(x) + Zn_{i1}^{\text{rig}}(x) \right]. \end{aligned} \quad (2.53)$$

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 (2.51) может быть найдена из разложения значения полного электростатического потенциала в центре кластера $\bar{\phi}(R)$ в ряд по малому параметру $\delta\bar{\phi}_1/R$:

$$\bar{\phi}(R) = \bar{\phi}_0 + \frac{\bar{\phi}_1^{\text{rig}}}{R} + \frac{\delta\bar{\phi}_1}{R} \simeq \bar{\phi}_0 + \frac{\bar{\phi}_1^{\text{rig}}}{R} + \left. \frac{d\bar{\phi}}{d\bar{n}} \right|_{\bar{n}=\bar{n}^{\text{rig}}} \times \frac{\bar{n}_1}{R} \quad (2.54)$$

при условии малости третьего члена по сравнению со вторым. Далее полагая, что

$$\left. \frac{d\bar{\phi}}{d\bar{n}} \right|_{\bar{n}=\bar{n}^{\text{rig}}} = \frac{d\bar{\phi}_0}{d\bar{n}_0} + O\left(\frac{1}{R}\right), \quad (2.55)$$

окончательно получим

$$\frac{\delta\bar{\phi}_1}{R} = \bar{\phi}'_0 \frac{\bar{n}_1}{R}, \quad (2.56)$$

где $\bar{\phi}'_0 \equiv d\bar{\phi}_0/d\bar{n}_0$.

Тогда выражение (1.119), учитывая (1.115) и (2.56), удобно переписать в виде

$$\delta\mu_1 = \frac{2\sigma_0}{\bar{n}_0} \left[1 + \frac{\bar{n}_0^2(\bar{\varepsilon}'_{j0} + e\bar{\phi}'_0)}{B_0} \right]. \quad (2.57)$$

Таким образом задача нахождения размерного вклада от самосжатия сводится к плоскому случаю, тем самым предельно упрощая исследование температурной зависимости каждого из слагаемых в IP и EA (2.2) – (2.4).

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 (2.57) для расчетов может привести к ошибкам.

В рамках модели СЖ и метода Кона–Шема в работе [186] было исследовано влияние самосжатия на химический потенциал электронов кластера в зависимости от температуры. Вначале вычислены температурные зависимости работы выхода электронов. В табл. 2.5 приведены полученные результаты для W_0 при $T = 0$, $T_m/2$ и T_m (T_m – температура плавления). В действительности рассчитывалась зависимость $W_0(r_{s0})$, а величина r_{s0} предполагалась линейно зависящей от температуры. Как следует из табл. 2.5, температурный градиент $W_0(T)$ для Na и Cs имеет отрицательный, а для Al положительный знак. Возможность такого поведения $W_0(T)$ не исключена (коллекция экспериментальных данных [79] подтверждает наличие подобных зависимостей для твердых металлов).

Таблица 2.5. 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 [186])

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

Таблица 2.6. Данные вычислений различных компонент для $\delta\mu_1$ в (2.57) (атомные единицы) [186] (1эВ=3,675·10⁻² а.е., 1эрг/см²=6,42·10⁻⁷ а.е., 1МПа=3,41·10⁻⁸ а.е.)

	r_{s0}	T [K]	$(2\sigma_0/\bar{n}_0)$ ×10 ²	$\bar{\epsilon}'_{j0}$	$-e\phi'_0$	B_0 ×10 ⁴	$\delta\mu_1$ ×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

На следующем этапе методом Кона–Шема были вычислены также различные компоненты формулы (2.57) (табл. 2.6). Одновременно вычислены величины σ_0 , которые хорошо согласуются с экспериментальными данными в отличие от результатов, полученных в предыдущем параграфе для модели НСЖ в градиентном приближении. На рис. 2.7 приведены расчетные значения $\delta\mu_1$ для ряда металлов⁶.

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 (2.57). Как оказалось, роль самосжатия гораздо более значительна по сравнению с вычислениями в [118]: $\delta\mu_1 = +0.0296, -0.0027, -0.0019$ а. е. для Al, Na, Cs⁷. В целом эффект самосжатия приводит к уменьшению величины потенциала ионизации, $\alpha < \alpha^{\text{rig}}$. Данная теория температурной зависимости потенциала ионизации подтверждается недавним экспериментом [188]. Влияние температуры на потенциал ионизации исследовалось также в работах [189–191], а в работе К.Х. Беннеманна с сотрудниками [192] исследована временная зависимость IP.

2.7. Поляризуемость кластеров и плазменная частота

Рассмотрим сферический кластер в слабом электрическом поле \mathbf{E}_{el} [119]. Предположим, что ионное распределение кластера не возмущается внешним электрическим полем, а электронное – от этого предположения свободно. Энергия кластера может быть записана как

$$E = E^0 + E_{\text{ext}}, \quad (2.58)$$

⁶Для жесткого кластера размерные эффекты детально исследовались в [185–187].

⁷В [118] исследовалось влияние самосжатия малых кластеров с $N < 20$ главным образом на их объемный модуль сжатия.

где E^0 представляет собой обычный энергетический функционал (например в виде (1.1), (1.9) – (1.11), (1.20), (2.7)), но в котором фигурирует возмущенное полем распределение электронов. Его можно представить в виде

$$n(\mathbf{r}) = n^0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}), \quad (2.59)$$

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

$$\int d^3r \delta n(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.60)$$

Второе слагаемое в (2.58) определяет электростатическое взаимодействие положительных и отрицательных зарядов с внешним полем

$$E_{\text{ext}} = e \int d^3r [n(\mathbf{r}) - \bar{n}\theta(r - R)](\mathbf{E}_{\text{el}} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.61)$$

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

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

$$\delta n(r, \vartheta) = Y(r)|\mathbf{E}_{\text{el}}| \cos \vartheta, \quad (2.62)$$

где $Y(r)$ – некая сферически симметричная функция, которая подлежит определению⁸, угол $\vartheta = \widehat{\mathbf{E}_{\text{el}}\mathbf{r}}$. Первый порядок разложения

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

зануляется в силу условия нормировки (2.60), так как $\delta E[n(\mathbf{r})]/\delta n(\mathbf{r}) = \mu$ (константа). Изменение энергии в результате действия поля равно

$$\begin{aligned} \Delta E = \Delta E_t + \Delta E_{\text{xc}} + \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \\ + e \int d^3r \delta n(\mathbf{r})(\mathbf{E}_{\text{el}} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.63) \end{aligned}$$

⁸Классическое электронное распределение $Y_{cl}(r) = 3\delta(r - R)/4\pi$ описывается дираковской функцией $\delta(r - R)$ и означает абсолютное экранирование внешнего поля в сфере. Наведенная плотность заряда при этом сосредотачивается в бесконечно тонком слое.

где первые три слагаемых представляют собой второй порядок разложения.

Искомую функцию $Y(r)$ можно найти, 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

$$V(r, \vartheta) = -re|\mathbf{E}_{el}| \cos \vartheta + v(r)|\mathbf{E}_{el}| \cos \vartheta \quad (2.64)$$

и

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

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 $\mathbf{p} = \alpha_s \mathbf{E}_{el}$ и его поляризационную энергию $\Delta E = -\alpha_s |\mathbf{E}_{el}|^2/2$. Это дает

$$\alpha_s = -\frac{e}{|\mathbf{E}_{el}|} \int d^3r \delta n(r, \vartheta) r \cos \vartheta = -e\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty dr r^3 Y(r) \equiv R_{\text{eff}}^3, \quad (2.65)$$

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

Применяя теорию Снайдера и Сорбелло [119] к жестким кластерам радиуса $R^{\text{rig}} = r_{s0} N^{1/3}$, величину $\alpha_s \equiv R_{\text{eff}}^3$ можно записать как

$$\alpha_s^{\text{rig}} = (R^{\text{rig}} + \delta_s)^3, \quad (2.66)$$

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 (2.66) можно переписать в виде

$$\alpha_s(N) = Nr_{s0}^3 \left(1 + N^{-1/3} \Delta \right), \quad (2.67)$$

где Nr_{s0}^3 - классическая поляризуемость жесткой сферы, содержащей N электронов, а

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

Самосогласованные вычисления для плоских поверхностей Al, Na и K, выполненные в модели стабильного желе [186], дают величины $z_0 = 1,01, 1,27$ и $1,44 a_0$. Используя эти данные можно видеть, что сжатие заметно ослабляет поляризуемость, так как $\Delta = 0,94, 0,73$ и $0,66$ для этих металлов, соответственно. К сожалению, α_s измерены только для малых кластеров [193]. Квазиклассическая зависимость $\alpha_s(N)$ (2.67) лишь качественно согласуется с измеренной для первых магических чисел [11], хотя и очень близка к вычислениям В. Экардта [194], С. Стампфли и К.Х. Бенемана [195] без учета квантовых осцилляций⁹. Статическая поляризуемость нейтральных и заряженных малых кластеров вычислялась в [120].

В [121] хорошо установлен красный сдвиг поверхностных плазменных частот металлических кластеров с уменьшением N . В различных моделях получен, как красный так и голубой сдвиг [5, 196] Согласно [127] частота поверхностного плазмона сферического кластера в дипольном приближении равна

$$\omega_r = \sqrt{e^2 N / m \alpha_s}. \quad (2.68)$$

Используя в этом выражении размерную зависимость поляризуемости (2.67), можно получить поправку к классической частоте в теории Ми [197] $\omega_r / \omega_{\text{Mie}} = 1 - \Delta / (2N^{1/3})$, где $\omega_{\text{Mie}} = \omega_p / \sqrt{3}$, а ω_p - частота объемного плазмона.

Протестируем (2.68) экспериментальными измерениями [125, 126] энергии плазменных колебаний в ионах K_N^+ ($N = 500, 900$) и Li_N^+ ($N \leq 1500$)¹⁰. Значения $\hbar\omega_r$ для нейтральных K_N , равны 2,155, 2,170 эВ и согласуются с измеренными величинами: 2,030, 2,050 эВ. Для оценки размерного хода частот, на рис. 9.5 наибольшие из значений частот для K_N^+ и Li_N^+ “пришиты” к расчетной зависимости (2.68). Однако ошибка измерений $\pm 0,05$ эВ, а также игнорирование температуры кластеров ($600 \text{ K} \sim 0,06$ эВ для Li) не позволяют оценить роль самосжатия в (2.68).

⁹Для $Al_{N < 61}$ экспериментальная зависимость $\alpha_s(N)$ немонотонная и определенно можно говорить об уменьшении α_s с ростом N лишь вблизи $N = 60$.

¹⁰В таких сравнительно больших кластерах электрострикцией вполне можно пренебречь.

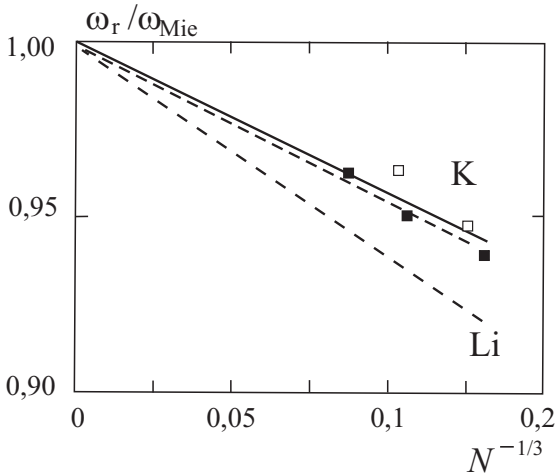


Рис. 2.8. Результаты оценок плазменной частоты (2.68) для сжимаемых (сплошная линия) и несжимаемых (штриховая линия) K_N и Li_N кластеров, w_{Mie} – частота поверхностного плазмона в теории Ми [185, 186]. Точки – эксперимент [125, 126]

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 [198, 199]. Температура плавления кластеров также является размернозависящей [200] и это отчетливо фиксируется экспериментально [199, 201]. Несомненно актуальной задачей является изучение температурных эффектов в жидких кластерах¹¹.

В качестве причин расхождения теоретических и экспериментальных значений IP и EA можно также назвать изменение формы кластеров при их зарядке [112, 122, 123]. Такая зарядовая несферичность может привести к деформации кластера. Исследования влияния деформации и механических напряжений на электрофизические свойства металлов и малых частиц весьма актуально для современных технологий.

Итак, результатами серии работ [90–92, 134, 135, 137–139, 141, 165, 166, 184–186] явилось следующее:

¹¹Некоторые из них рассмотрены в гл. 6 и 7, где обращается внимание читателя на значительную температурную зависимость работы выхода и потенциала ионизации.

1. Для энергетических характеристик сферических поверхностей, радиус которых много больше толщины поверхностного слоя, проведено разложение по обратным степеням радиуса. В однокомпонентной модели с жестко заданным ионным распределением в приближении линейного отклика записана иерархия правил сумм-соотношений между характеристиками плоской поверхности и размерными поправками. С помощью уравнений Эйлера-Лагранжа получены точные соотношения для поверхностной энергии и работы выхода и первых поправок к ним на кривизну.

2. Применение прямого вариационного метода на классе однопараметрических пробных функций, имитирующих распределение электронной плотности, позволило вычислить электрофизические характеристики плоской поверхности и первые размерные поправки к ним. В рамках метода Кона-Шема вычислены работы выхода электронов и поверхностной энергии в модели стабильного желе для Cs, Na и Al. Отмечается хорошее согласие рассчитанных величин с экспериментом.

3. Построена теория классического размерного эффекта потенциала ионизации $IP(R)$ кластера. Выяснено, что поправка по радиусу к работе выхода из плоской поверхности обусловлена, в основном, электростатическим самодействием избыточных зарядов на поверхности частицы. Дополнительная размерная поправка квантового происхождения противоположна по знаку электростатической. Методом Кона-Шема вычислен размерный вклад от самосжатия в энергию кластера.

4. Поправка на кривизну к поверхностной энергии оказалась положительной, то есть работа по созданию единицы поверхности положительной кривизны больше чем для случая плоской поверхности. Этот результат обусловлен эффективным увеличением концентрации электронов или уменьшением среднего расстояния между электронами, находящимися вблизи поверхности частицы. Для вакансии, то есть поверхности отрицательной кривизны, наблюдается противоположный эффект.

5. В модели стабильного желе рассчитана энергия связи позитрона в вакансии металла и работы выхода позитрона и позитрония. Вычислена энергия образования вакансии. Обнаружено, что для металлов, обладающих отрицательными работами выхода квазисвободного позитрона, наличие вакансий в приповерхностной области приводит к изменению знака работ выхода.

Глава 3

ТЕНЗОЭМИССИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МЕТАЛЛАХ И ЧАСТИЦАХ

3.1. Общие сведения

В таких ультрадисперсных системах, 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 взаимной зарядки, например, в плазме с КДФ, пылевой плазме или тонких пленках [37, 204, 205]. Другой наглядный пример – кулоновская неустойчивость заряженных кластеров Pb [206], Au [207, 208], Ag [209], Na [210, 211], Au и Ag [212].

К настоящему времени накопился определенный объем экспериментальных исследований зависимости работы выхода W от деформации. По этой зависимости можно судить о параметрах напряженного состояния металла: величине остаточных механических напряжений, дислокационной структуре и пр. Химическая активность, определяемая величиной поверхностной энергии или стресса, также чувствительна к ее деформации. 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

¹Проблема определения механических характеристик и поверхностной энергии нанокристаллов рассматривалась в [202, 203].

подтверждают многочисленные эмпирические и полуэмпирические зависимости между работой выхода и физико-химическими свойствами твердого тела [79]. 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 [213, 214].

Ранние экспериментальные исследования силы, действующей на электрон или позитрон, находящийся внутри металлической трубы в гравитационном поле Земли (см. работы [215, 216] и ссылки в них), поставили вопрос о влиянии деформации металла на величину работы выхода электрона. Прямые измерения, основанные на методе Кельвина, показали уменьшение/увеличение контактной разности потенциалов ($\Delta\varphi$) растянутых/сжатых металлических образцов [217–222]. В [223] (см. также обсуждение ранних экспериментов в работе В.А. Харрисона [224]) металлический крестообразный ротор вращался так, что ускорение 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 [225] было отмечено изменение эмиссионных свойств диспергированной металлической пленки при ее изгибной деформации. В [218] 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 величину 10^{-4} – 10^{-5} эВ/МПа. Объяснялось это изменением уровня Ферми электронов вследствие изменения объема металла. С нашей точки зрения это объяснение является некорректным.

В [219–222] проведены прямые измерения $\Delta\varphi$ в процессе одноосной деформации (u_{xx}) плоских алюминиевых и никелевых образцов. Работа выхода подсчитывалась (как это принято в методе Кельвина) по уравнению

$$\Delta W_{\text{Kel}} \equiv W(u_{xx}) - W(0) = -e\Delta\varphi(u_{xx}) \quad (3.1)$$

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.

На рис. 3.1 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 упруго деформированных 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 (3.1), как это ранее и наблюдалось [218]. При активном продвижении в пластическую область поверхность является источником вакансий, действуя как “вакансионный насос”². Воздействие деформации на величину контактной разности потенциалов наблюдалось [230] для поверхности с неоднородным распределением механических напряжений. Влияние упругой деформации на работу выхода электронов было предложено назвать тензоэмиссионным эффектом [219]. Недавно влияние всесторонней и аксиальной упругой и пластической деформаций на образцах Al и Cu исследовано с помощью СТМ [231, 232]: контактная разность потенциалов увеличивалась / уменьшалась с расширением / сжатием решетки в упругой области деформаций (Рис. 3.2). Эти эксперименты хорошо согласуются с измерениями других авторов [217–222].

Неожиданные, на первый взгляд, результаты подразумевают соответствующее увеличение/уменьшение величины работы выхода при одноосном растяжении/сжатии металлического образца, вследствие традиционного определения (3.1) 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, то есть когда не ясно, что и как измерять.

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?

²Влияние дефектов на работу выхода W исследовались в работах [227–229].

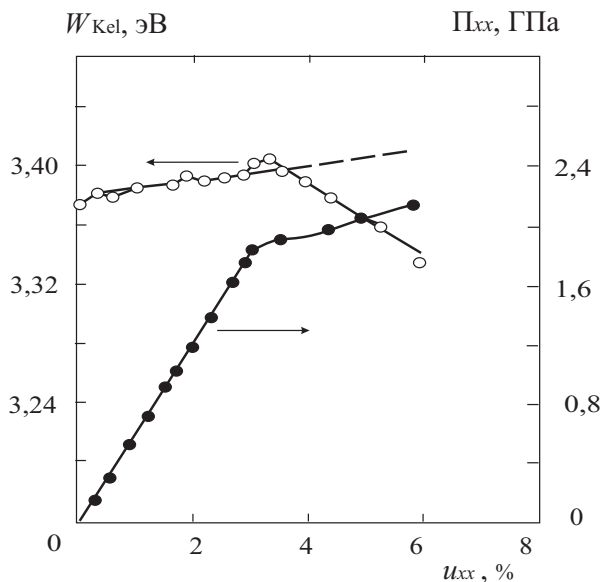


Рис. 3.1. Зависимость механического напряжения $\Pi_{xx}(u_{xx})$ и работы выхода электронов $W_{kel}(u_{xx})$, определенной по (3.1), для Al [219, 222]

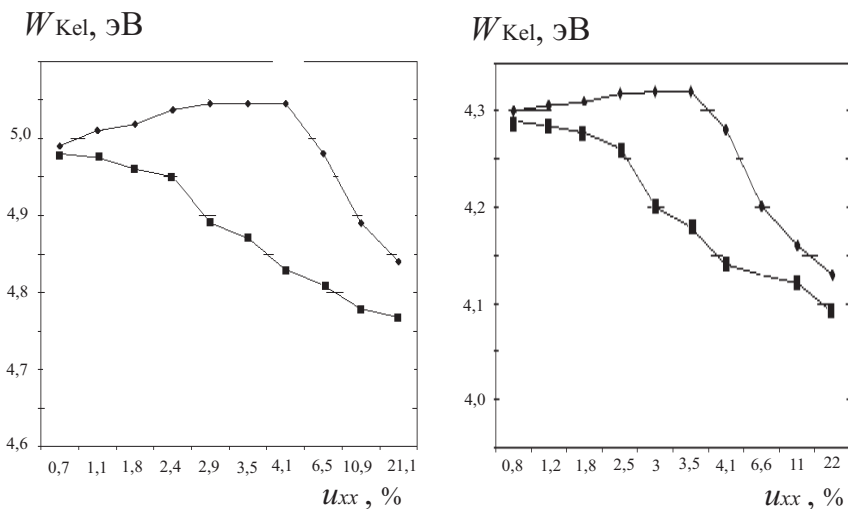


Рис. 3.2. Зависимость работы выхода электронов $W_{kel}(u_{xx})$, определенной по (3.1), для Cu (слева) и Al (справа) [231, 232]. Верхние кривые соответствуют растяжению, нижние – сжатию

Первый вопрос связан с нарушением локальной электронейтральности 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 $\Delta\varphi$ [219, 222]. 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) различных поверхностей макроскопических образцов [233, 234] и малых частиц [10, 135, 235].

Измерения величины производной от поверхностного натяжения твердого тела по электрической переменной (так называемой “эстанс” [236]) косвенно указывает на малое отличие поверхностного стресса от поверхностной энергии. Тем не менее, различные расчеты [74, 237, 238], в том числе и из первых принципов [86], демонстрируют существенное различие между этими двумя величинами. В качестве простого способа оценки этого различия проведем сравнение энергии когезии ϵ_{coh} и энергии образования вакансии ϵ_{vac} [82].

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 сферическая ячейка Вигнера–Зейтца. Согласно результатам, полученным Ж.П. Педью с соавторами [239]

$$\epsilon_{\text{coh}} \approx 4\pi r_0^2 \sigma_0 (1 + \delta/r_0), \quad (3.2)$$

где σ_0 – удельная поверхностная энергия плоской поверхности, δ/r_0 – размерная поправка к ней для поверхности положительной кривизны $1/r_0$.

Согласно [240], обратимая работа по образованию вакансии может быть определена как работа, требуемая для “выдувания” маленького пузырька:

$$\epsilon_{\text{vac}} \approx 4\pi r_0^2 \tau_0 (1 - \delta/r_0), \quad (3.3)$$

где τ_0 – механический стресс плоской поверхности [76, 77].

Комбинируя эти выражения, получаем

$$\tau_0 \approx \sigma_0 \frac{1 + \delta/r_0 \epsilon_{\text{vac}}}{1 - \delta/r_0 \epsilon_{\text{coh}}}. \quad (3.4)$$

Вычисления по методу Кона–Шема в [93, 149] дают $\delta/r_0 \simeq 0,40$ и $0,52$ для Na и Al^3 , а отношение экспериментальных значений $\epsilon_{\text{vac}}/\epsilon_{\text{coh}}$ 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 [242, 243].

Для этих целей в работах [82, 83, 244] модернизирована модель стабильного желе для вычисления поверхностной энергии, стресса и работы выхода упруго деформированного ограниченного металлического образца.

3.2. Об "анизотропии" работы выхода

Важно заметить, что во всех экспериментах имеем дело с *конечными* образцами. Широко распространена следующая точка зрения: химический потенциал электронов в кристалле металла зависит от индексов кристаллографической грани, то есть имеет

³Эти значения хорошо согласуются с величиной $\delta/r_0 = 1/2$, полученной в [240] на основе полуэмпирического правила Френкеля–Ленгмюра [241].

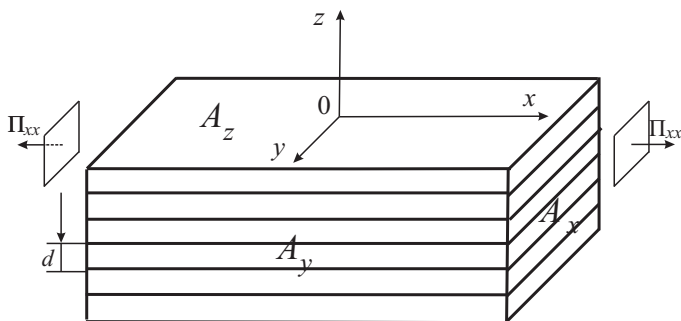


Рис. 3.3. Качественная схема деформации образца

”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 [245]. 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. Обращаем внимание на то, что работа выхода, как и потенциал ионизации (2.18), является характеристикой всего образца в целом и никаким ”тензорным” характером обладать не может в силу данного Дж. Бардиным определения как разности между энергией Ферми и вакуумным уровнем энергии. Эта разность энергий не зависит ни от координаты ни от направления и вполне иллюстрируется определениями (2.18) и (2.19). 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 – работой выхода.

Описание деформации поверхности Представим себе гипотетический кристалл, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда (рис. 3.3). 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

$$\int dx \int dy \int dz [n(x, y, z) - Z\rho(x, y, z)] = 0, \quad (3.5)$$

где $-en(\mathbf{r})$ – 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, $\bar{\rho} = \bar{n}/Z$ (Z – валентность).

По определению [74] работа выхода электронов из грани полубесконечного кристалла определяется (см. (1.103) при $x \rightarrow -\infty$) следующим образом:

$$W_{\text{face}} = -e\bar{\phi} - \frac{d}{d\bar{n}}(\bar{n}\varepsilon_J) - \langle \delta v \rangle_{\text{face}}. \quad (3.6)$$

Первые два члена в (3.6) 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. Деформация вдоль оси x индуцирует искусственную однородную анизотропию образца. 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. [246]): "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 Р. Смолуховским [246], Н.Д. Лэнгом и В. Коном [71], 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

Миллера⁴.

Деликатность задачи заключается в использовании хорошо и привычно определенных величин для безграничных плоских поверхностей с различной атомной упаковкой (например, выражения (3.6)) к конечным телам. Таким образом, “воображаемая” разность значений работы выхода $W_x - W_z$ вдоль направления осей x и z , найденная при помощи соотношения (3.6), должна быть равна нулю как следствие одинакового отсчета энергий для всех участков поверхности. Это приводит к неравенству

$$e\bar{\phi}_x - e\bar{\phi}_z = -\langle\delta v\rangle_x + \langle\delta v\rangle_z \neq 0, \quad (3.7)$$

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

$$n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}), \quad (3.8)$$

$$\bar{\phi} = \bar{\phi}_0 + \delta\bar{\phi}, \quad (3.9)$$

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 (3.5), записанное для каждого направления, с учетом (3.8) распадается на

⁴В общем случае величина работы выхода зависит от ориентации всех участков поверхности. Частный случай отличного от нуля квадрупольного момента элементарной ячейки рассматривался в работе [248].

тривиальные

$$2A_x \int_{-\infty}^{+\infty} dx [n_0(x) - Z\rho(x)] = 0, \quad 2A_y \int_{-\infty}^{+\infty} dy [n_0(y) - Z\rho(y)] = 0, \\ 2A_z \int_{-\infty}^{+\infty} dz [n_0(z) - Z\rho(z)] = 0 \quad (3.10)$$

и "перекрестное" условие

$$2A_x \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta n(\mathbf{r}) + 2A_y \int_{-\infty}^{+\infty} dy \delta n(\mathbf{r}) + 2A_z \int_{-\infty}^{+\infty} dz \delta n(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.11)$$

где A_x , A_y , A_z – площади граней макроскопического образца, $A_y = A_z$.

Добавочный заряд $\delta n(\mathbf{r})$ на каждой грани пропорционален ее площади. Для простоты предположим постоянство $\delta n(\mathbf{r})$ на каждой из сторон. Сразу же из (3.11) следует соотношение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz \delta n(\mathbf{r}) \simeq -\frac{2A_x}{4A_z} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta n(\mathbf{r}), \quad (3.12)$$

которое означает, что заряды на боковых сторонах образца и его торцах имеют противоположные знаки. 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

$$\delta \bar{\phi}_x = -4\pi e \int_{-\infty}^{+\infty} dx x \delta n(\mathbf{r}) = -C_x x_0, \quad (3.13)$$

где x_0 – координата (отсчитывается от поверхности) положения центра тяжести *самоиндуцированного* заряда $e\delta n(\mathbf{r})$, C_x – константа.

Это свидетельствует о появлении дополнительного трехмерного поверхностного дипольного барьера вокруг всех границ⁵. Упростить ситуацию может неравенство

$$A_x \ll A_z, A_y, \quad (3.14)$$

благодаря которому (см.(3.12)), имеем для весовых коэффициентов $|C_x/C_z| \propto A_z/A_x$ и для потенциалов $|\delta\bar{\phi}_y| = |\delta\bar{\phi}_z| \ll |\delta\bar{\phi}_x|$. В этом случае, используя (3.9), можно переписать уравнение (3.7) как

$$e \delta\bar{\phi}_x \approx \langle \delta v \rangle_z - \langle \delta v \rangle_x, \quad \text{и} \quad \delta\bar{\phi}_z = \delta\bar{\phi}_y \approx 0. \quad (3.15)$$

Условия (3.14) и (3.15) 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 (3.14) и (3.15), регистрация электронов должна производиться на расстоянии, намного превышающем линейные размеры образца. Другими словами, если энергия фотона не достаточно велика, то электрон, покинувший металл, не удаляется на “бесконечность”, а переходит с одной грани на другую по большей орбите.

Величину заряда Q_x , который перешел с одной грани на другую (см. (3.11)), 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 радиуса 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 (3.11). 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

⁵Его появление, как реакции электронной подсистемы на образование неоднородной поверхности, фактически соответствует принципу Ле–Шателье.

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 нанокристалла этот заряд может быть очень значительным.

В заключение заметим, что в методе Кона–Шема фазовый сдвиг δ_k (см. §3.4) одночастичной волновой функции электрона вдоль каждого направления зависит от потенциального профиля вблизи поверхности, поэтому правило сумм (электронейтральности) Сагиямы–Лангрета [249] должно быть переформулировано с учетом анизотропной перезарядки поверхности⁶.

На основании высказанных соображений и соотношения (3.15) можно рассчитать стандартным способом (3.6) характеристики наибольших граней (верхней или нижней на рис. 3.3) деформированного металлического кристалла.

3.3. 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.

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

$$\Omega_0 = a_0^3 \equiv 4\pi r_0^3/3. \quad (3.16)$$

Для ячейки деформированной вдоль оси x , можно записать

$$\Omega = a_x a_y^2 \equiv 4\pi a b^2/3, \quad (3.17)$$

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

$$a_x = a_0(1 + u_{xx}) \quad \text{и} \quad a_z = a_0(1 + u_{zz}) = a_0(1 - \nu u_{xx}), \quad (3.18)$$

где ν – коэффициент Пуассона для поликристалла, $\Omega/\Omega_0 - 1 = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}$.

⁶Эффекты упругости и самозарядки могут проявиться в обнаруженных осцилляциях силы деформации и проводимости металлических нитей [250–253].

Таблица 3.1. Зависимость расстояния между плоскостями d_0 от кристаллографической ориентации грани ($\bar{n} = 4Z/a^3$ – для ГЦК и $\bar{n} = 2Z/a^3$ – для ОЦК решеток, соответственно).

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

Из (3.16) – (3.18) следует

$$a = r_0(1 + u_{xx}), \quad b = r_0(1 - \nu u_{xx}). \quad (3.19)$$

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

$$d_u = d_0(1 - \nu u_{xx}), \quad (3.20)$$

где d_0 – значение для недеформированной решетки (см. табл. 3.1). Из соотношений (3.16) – (3.19) следует средняя концентрация

$$\bar{n} = \bar{n}_0 \Omega_0 / \Omega = \bar{n}_0 [1 - (1 - 2\nu) u_{xx}] + O(u_{xx}^2), \quad (3.21)$$

или электронный параметр

$$r_{su} = r_s [1 + (1 - 2\nu) u_{xx}]^{1/3}. \quad (3.22)$$

Далее используем уравнения (1.96)–(1.98), которые дают основные соотношения для модели СЖ.

При преобразовании модели нестабильного 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 ε_M , которая теперь должна усредняться по объему деформированной ячейки. Эта энергия может быть записана по аналогии с гравитационной

энергией однородного сфероида [254]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_M(\bar{n}) &= \frac{1}{Z} \int_{\text{сфероид}} d\mathbf{r} \bar{n} \left(-\frac{e^2 Z}{r} \right) + \frac{e}{2Z} \int_{\text{сфероид}} d\mathbf{r} \bar{n} \phi(r) = \\ &= \begin{cases} -\frac{9e^2 Z}{10a} \frac{1}{2p} \log \frac{1+p}{1-p}, & p^2 = 1 - b^2/a^2, \\ -\frac{9e^2 Z}{10a} \frac{1}{p} \operatorname{arctg} p, & p^2 = b^2/a^2 - 1, \end{cases} \end{aligned} \quad (3.23)$$

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: $\varepsilon_M(\bar{n}) \rightarrow -0,9e^2 Z/r_0$ 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 $P = -dE/d\Omega = \bar{n}^2 d\varepsilon_J/d\bar{n}$ может быть выражено через измеряемые при деформации величины:

$$P = -Y u_{xx} (1 - 2\nu), \quad (3.24)$$

где Y – модуль Юнга.

Тогда в объеме средняя энергия на один электрон записывается в виде

$$\varepsilon_{SJ} = \varepsilon_J(\bar{n}) + \varepsilon_M + \bar{w}_R + P/\bar{n}. \quad (3.25)$$

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 (3.23) хорошо аппроксимируется выражением $\varepsilon_M(\bar{n}) = -0,9e^2 Z/r_{0a}$.

После подстановки (3.23), (3.24) в (3.25) из условия минимума

объемной энергии получаем (в боровских радиусах)

$$r_c = \left\{ -\frac{2}{15} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} r_s + \frac{1}{6\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} r_s^2 + \frac{1}{5} Z^{2/3} r_s^2 + \frac{2}{9} r_s^4 \frac{d\varepsilon_{\text{cor}}}{dr_s} + \frac{8}{9} \pi r_s^6 P \right\}_{r_s=r_{su}}^{1/2}, \quad (3.26)$$

где r_{su} - параметр плотности равновесного состояния напряженного металла.

Предполагалось равенство объемов сфероида и эквивалентной сферы радиуса $r_0 = Z^{1/3} r_{su}$. Так как

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \bar{n} \frac{d}{d\bar{n}} (\varepsilon_{\text{M}} + \bar{w}_{\text{R}}),$$

то при равновесной плотности материала получаем

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = -\bar{n} \frac{d}{d\bar{n}} \left[\varepsilon_{\text{J}}(\bar{n}) + \frac{P}{\bar{n}} \right]. \quad (3.27)$$

Аналогично [71, 73, 74] можно использовать зависимость стабилизационного потенциала от типа грани:

$$\langle \delta v \rangle_{\text{face}} = \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} - \left(\frac{\varepsilon_{\text{M}}}{3} + \frac{\pi}{6} e^2 \bar{n} d_u^2 \right). \quad (3.28)$$

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

$$E^{\text{s}} = \sigma_y 4A_y + \sigma_x 2A_x. \quad (3.29)$$

Здесь σ_y и σ_x - поверхностные энергии 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 (3.29) изменяется на величину

$$dE^{\text{s}} = 4A_y \left(\sigma \delta_{\alpha\beta} + \frac{d\sigma}{du_{\alpha\beta}} \right) du_{\alpha\beta} + 2A_x \left(\sigma \delta_{\alpha\beta} + \frac{d\sigma}{du_{\alpha\beta}} \right) du_{\alpha\beta}, \quad (3.30)$$

где индексы α, β обозначают направления в плоскости грани, $\delta_{\alpha\beta}$ - символ Кронеккера.

В рамках данной модели непосредственно вычисляется

$$\tau_{xx} = \sigma + d\sigma/du_{xx}. \quad (3.31)$$

Для дальнейшего анализа результатов удобно рассматривать вместо (3.6) эквивалентную запись:

$$W_{\text{face}} = -\bar{v}_{\text{eff}(\text{face})} - \varepsilon_{\text{F}}. \quad (3.32)$$

Объемное значение эффективного потенциала $\bar{v}_{\text{eff}(\text{face})} < 0$ дает полную высоту барьера на границе грань металла–вакуум и $\varepsilon_{\text{F}} > 0$ – энергия Ферми, отсчитанная от плоского дна зоны проводимости.

3.4. Расчеты стресса и работы выхода методом Кона–Шема

Для проверки результатов предыдущего раздела в [82–84, 244] были решены уравнения Кона–Шема в рамках модели стабилизированного желе:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_k(z) + v_{\text{eff}(\text{face})}(z)\psi_k(z) = \frac{\hbar^2k^2}{2m}\psi_k(z), \quad (3.33)$$

$$v_{\text{eff}(\text{face})}(z) = e\phi(z) + v_{\text{xc}}(z) + \langle\delta v\rangle_{\text{face}}\theta(-z), \quad (3.34)$$

$$n(z) = \frac{1}{\pi^2}\int_0^{k_{\text{F}}}\! dk (k_{\text{F}}^2 - k^2) |\psi_k(z)|^2 \quad (3.35)$$

совместно с уравнением Пуассона (1.62). Для корреляционной энергии использовалось известное выражение [255, 256]

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

записанное в приближении локальной плотности⁷. Волновое число k выбиралось из интервала $(0, k_{\text{F}})$, который равномерно разбивался на 10^3 промежутков. Этому числу соответствует количество

⁷Приближение локальной плотности выдержало тестирование *ab initio* расчетом поверхностной энергии [257].

уравнений Кона–Шема. Для самосогласованного вычисления $\phi(z)$ использовалась итерационная процедура, предложенная в [258]:

$$\phi_{i+1}(z) = e \int_{-\infty}^{\infty} dz' e^{-k_F |z-z'|} \frac{2\pi}{k_F} [n(z') - Z\rho(z')] + \frac{k_F}{2} \phi_i(z), \quad (3.36)$$

где i – номер итерации⁸, а k_F принимает только объемное значение (константа).

После того, как вычислены точные электронный профиль и потенциал (рис. 3.4), рассчитывается работа выхода (3.32) и поверхностная энергия:

$$\sigma_{\text{face}} = \sigma_q + \sigma_{\text{xc}} + \sigma_s + \langle \delta v \rangle_{\text{face}} \int_{-\infty}^0 dz [n(z) - \bar{n}], \quad (3.37)$$

$$\sigma_q = \frac{e^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dz \phi(z) [n(z) - \bar{n} \theta(-z)], \quad (3.38)$$

$$\sigma_{\text{xc}} = \int_{-\infty}^{\infty} dz [n(z) \varepsilon_{\text{xc}}(n(z)) - \bar{n} \varepsilon_{\text{xc}}(\bar{n}) \theta(-z)]. \quad (3.39)$$

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

$$\begin{aligned} \sigma_s = & \frac{\hbar^2}{2m\pi^2} \int_0^{k_F} dk k (k_F^2 - k^2) \left[\frac{\pi}{4} - \delta(k) \right] - \\ & - \int_{-\infty}^{\infty} dz n(z) [v_{\text{eff}(\text{face})}(z) - \bar{v}_{\text{eff}(\text{face})} \theta(-z)], \quad (3.40) \end{aligned}$$

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

Вначале вычислялись характеристики поликристаллов (табл. 3.2). Для этого в формулах нужно сделать замену $\langle \delta v \rangle_{\text{face}} \rightarrow \langle \delta v \rangle_{\text{WS}}$.

⁸В работе [259] авторами предложен быстро сходящийся алгоритм для решения кон-шемовских уравнений. На примере большого кластера Na_{2018} сходимость процедуры достигнута всего за несколько итераций.

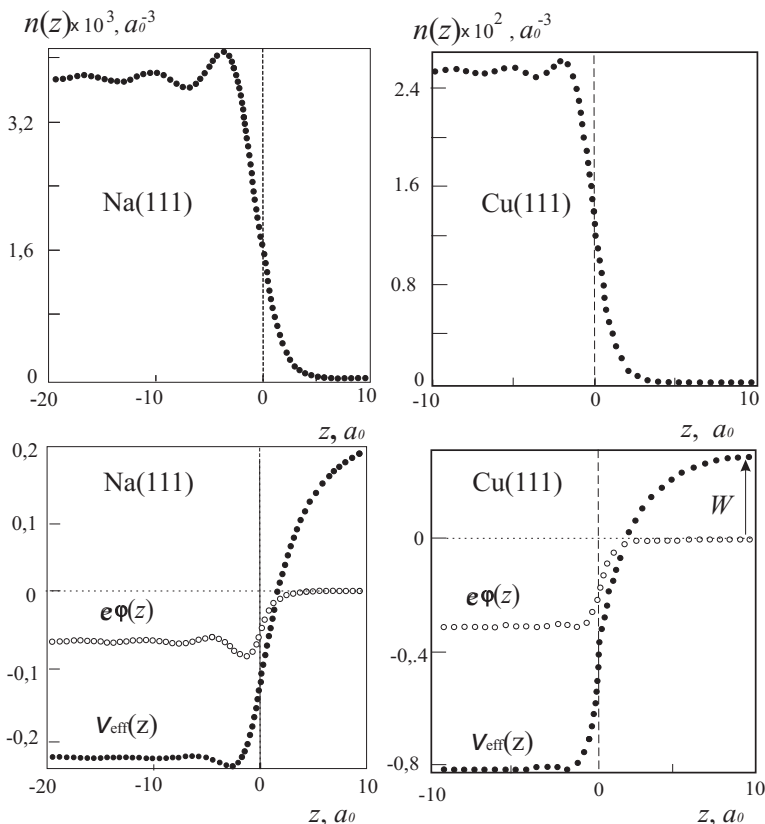


Рис. 3.4. Результаты самосогласованных вычислений электронного профиля и потенциалов для двух металлических поверхностей (111) [82, 83, 244]. Энергетические величины приведены в ридбергах. Эффективный потенциал сдвинут вверх по шкале энергий на величину энергии Ферми. Для Na профиль $v_{\text{eff}(\text{face})}(z)$ выходит на насыщение (0.2112 Ry) при $z = 30, 6 a_0$

Результаты вычислений представлены на рис. 3.4 и в табл. 3.2. Только затем для некоторых плоскостей металлов были рассчитаны σ и W (табл. 3.3), а затем их деформационные зависимости (табл. 3.4, 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

Таблица 3.2. Расчетные/экспериментальные значения поверхностной энергии σ и работы выхода W для поликристаллической плоской поверхности [83, 84] (Экспериментальные величины σ – [260–262], W – [79, 263]. Данные из [263] помечены – †. Для некоторых элементов приведены экспериментальные значения атомного потенциала ионизации IP [264] и энергии прилипания электронов EA [265].)

Элемент	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

вычисления были выполнены для наибольших по площади (верхних) граней монокристаллов (см. рис. 3.3). При этом использовался “поликристаллический” коэффициент Пуассона ([83, 260]) (его значения приведены в табл. 3.3). Среднее количество итераций увеличено в 2 раза по сравнению с вычислениями в табл. 3.2). Как видно из таблицы, наибольшая поверхностная энергия и наименьшая работа выхода соответствуют грани $\langle 110 \rangle$ ГЦК решетки. В пределах деформаций $-0,01 \leq u_{xx} \leq +0,01$ для Ni и $-0,03 \leq$

Таблица 3.3. Расчетные значения объемного модуля сжатия B (через косую черту даны экспериментальные значения), поверхностной энергии σ_{face} , работы выхода W_{face} [73, 83, 84] (Для Au расчеты выполнены как для трехвалентного, так и для одновалентного (в скобках) металла.)

	B [ГПа]	Грань	σ_{face} [эрг/см ²]	W_{face} [эВ]	γ [ГПа]	ν
Al	156,5/72,2	(100)	1087	3,806	62,5	0,34
		(110)	1683	3,643	71,4	
		(111)	939	4,119	75,1	
Au	151,9(20,2)/72,2	(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	256,7/186	(100)	1376	4,010	138,0	0,32
		(110)	2224	3,858	215,0	
		(111)	1162	4,325	262,0	
Cu	111,3/137	(100)	979	3,855	65,8	0,35
		(110)	1295	3,647	131,0	
		(111)	899	4,123	194,0	
Ti	156,5/72,2	(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	

$u_{xx} \leq +0,03$ для Al, Au, Cu, Ti изменения поверхностных характеристик остаются линейными. Положительная/отрицательная деформация u_{xx} означает уменьшение/возрастание средней концентрации электронов \bar{n} , растяжение/сжатие верхней грани образца, то есть уменьшение/возрастание 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 остается постоянным, изменяется только ее форма, а также второй член (величина дипольного барьера) в (3.28).

В качестве примера, результаты вычислений для Al приведены в табл. 3.4. В процессе деформации наблюдается линейный рост

Таблица 3.4. Расчетные значения для упруго деформированной верхней грани Al ($r_s = 2,06a_0$, $u_{xx} = \pm 0.03$) (рис. 3.3) [244] (Положительная и отрицательная деформации обозначены + и -, соответственно.)

Грань	σ [эрг/см ²]	W [эВ]	u_{xx} [б/р]	$d\sigma/du_{xx}$ [эрг/см ²]	τ [эрг/см ²]	ΔW [эВ]	$\Delta v_{\text{eff}}(z_0)$ [эВ]
(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

поверхностной энергии. Это значит, что величина $d\sigma/du_{xx}$ положительная и для $u_{xx} > 0$, и для $u_{xx} < 0$. Уравнение (3.30) 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 [76, 77]. Это связано с тем, что в идеальном металле, подвергнутом деформации, изменяется только поверхностная структура, а объемная концентрация электронов остается неизменной. Вычисления, выполненные для плоскости Al(111), дали значения $d\sigma/du_{xx} = 247$ и 213 эрг/см² при $u_{xx} > 0$ и $u_{xx} < 0$, соответственно. Эти значения значительно меньше, чем приведенные в табл. 3.4 и на рис. 3.5. Для идеального металла ($\nu = 1/2$) можно 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:

$$dA_y = (1 - \nu)A_y du_{xx} \quad \text{и} \quad dA_x = -2\nu A_x du_{xx}. \quad (3.41)$$

Это означает, что при $u_{xx} > 0$ площадь A_y увеличивается, а A_x уменьшается. Подставляя (3.41) в (3.30), получаем

$$\tau_y = \sigma_y + \frac{1}{1 - \nu} \frac{d\sigma_y}{du_{xx}}, \quad \tau_x = \sigma_x - \frac{1}{2\nu} \frac{d\sigma_x}{du_{xx}}. \quad (3.42)$$

Эти выражения отличаются от аналогичных в [74], которое предполагает бесконечность площадей. Из (3.42) следует неравенство

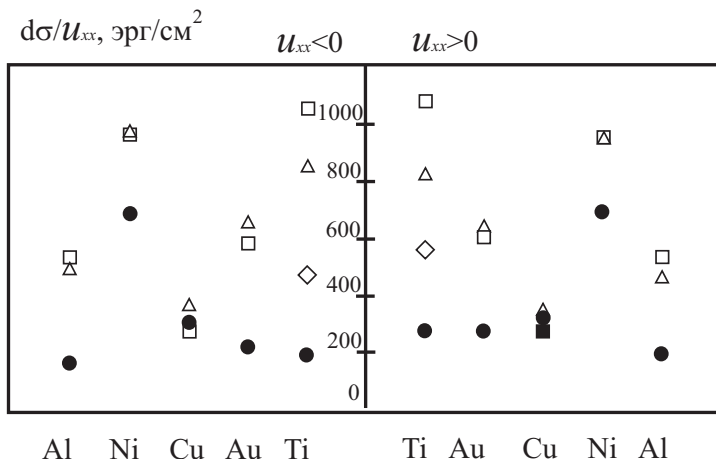


Рис. 3.5. Результаты вычислений производной $d\sigma/du_{xx}$ для нахождения поверхностного стресса (3.42) [83, 84]. Левая и правая части рисунка соответствуют максимальным значениям сжатия $u_{xx} < 0$ и растяжения $u_{xx} > 0$, соответственно : □ – ГЦК (100), △ – ГЦК (110), ● – ГЦК (111), ◇ – гексагональная (0001)

τ_x и τ_y в случае $\nu < 1/2$. Следует заметить, что специфичное выражение (3.42) 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 свидетельствует о “перемещении” условной внутренней границы поверхностного слоя вследствие деформации. Поэтому в

общем случае 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 [266] и гораздо лучше “железных” результатов [237, 267, 268]. Например, в [268] величина $d\sigma/du_{xx}$ для трехвалентного золота гораздо больше, чем σ .

Полученные результаты согласуются с результатом [269]

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

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 , нужно 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.

Работа выхода убывает линейно с ростом u_{xx} и относительным изменением менее 1% (табл. 3.4). 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 основании анализа результатов измерения $\Delta\varphi$ и применения формулы (3.1). Оказалось, что это противоречие кажущееся. Дело в том, что методом Кельвина фиксируются изменения потенциала поверхности, поэтому трактовка таких измерений должна строиться не на изменении 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), то есть 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 от-лично от нуля только внутри образца) эффективный потенциал в точке $z = z_0$ “ощущает деформацию” посредством процедуры са-мосогласования в решении уравнений Кона–Шема. Вычисления, выполненные для Al (111) (при $u_{xx} = 0, \pm 0.03$), 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 противо-положные стороны по шкале энергий.

Результаты вычисления $\Delta v_{\text{eff}}(z_0)$ приведены в табл. 3.4. Рас-считанные изменения эффективного потенциала для Al имеют тот же знак, что и измеренные изменения значения $\Delta\varphi$. Для поликри-сталлических образцов Al, подвергнутых деформации $u_{xx} = 0, 03$, значение $\Delta\varphi$ составляет $-0,025 \pm 0,002$ В [219, 222]. Как экспери-мент, 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 ориентиро-ванных монокристаллитов, полученные значения должны быть усреднены для сравнения с экспериментом⁹. Качественный ответ при этом не изменится, так как обнаруженные эффекты одинако-вы для разных кристаллографических граней металлов.

Выводы:

1. Полученные в [82–84, 244] результаты соответствуют прямо-му наблюдению смещения значения контактного потенциала: зна-чение эффективного потенциала вне граней образца смещается в сторону отрицательных/положительных значений, когда прило-жена растягивающая/сжимающая сила.

⁹Указанное усреднение, то есть переход от характеристик монокристаллитов к характеристикам поликристалла является сложной задачей. Частный случай упругих характеристик такого перехода рассмотрен И.М. Лифшицем и Л.Н. Розенцвейгом [270]. Более продвинутый способ для проводимости поликристаллов предложен А.М. Дыхне с соавторами [271–273].

2. Результат не зависит от природы металла и кристаллографического направления: изменение значения работы выхода имеет ту же тенденцию, что и $\Delta\varphi$, а не наоборот, как это показали вычисления [135, 219], основанные на прямом вариационном методе и простейших пробных функциях (2.32) и (2.33).

На деликатность задачи указывают и повторные вычисления, проделанные с пробной функцией

$$n(z) = \bar{n} \begin{cases} 1 + b_0 e^{\gamma z} + b_1 e^{\alpha \gamma z}, & z < 0, \\ b_2 e^{-\beta \gamma z}, & z > 0, \end{cases} \quad (3.43)$$

использованной в [73]. Деформационные зависимости фактически не воспроизводятся прямым вариационным методом.

Результаты, приведенные в табл. 3.4 и на рис. 3.6, демонстрируют, что работа выхода¹⁰ уменьшается с ростом u_{xx} , измерения, выполненные методом Кельвина, дают не изменение работы выхода при упругой деформации, а изменение потенциала поверхности¹¹. Следовательно, микроскопическая теория дает следующие ответы на вопросы сформулированные в §3.1 [82, 83, 244]:

1) Изменение $\Delta\varphi$ в упругой области (где не рождаются дислокации) на рис. 3.1 и 3.2, не соответствует изменению работы выхода (сравнить с рис. 3.6).

2) Деформационные градиенты поверхностной энергии всегда положительны (рис. 3.5).

Каковы возможные причины наблюдаемой анизотропии электронной эмиссии [246, 277, 278] из разных граней монокристалла?

Плотность тока из нагретого образца

$$j = CT^2 \exp \{-W/k_B T\}, \quad (3.44)$$

где константа C слабо зависит от природы металла.

Эксперименты указывают на анизотропный характер полевой

¹⁰Оригинальная проверка данной теории описана в [275]: 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.

¹¹На неадекватность метода Кельвина в измерении температурной зависимости работы выхода указано также в [276].

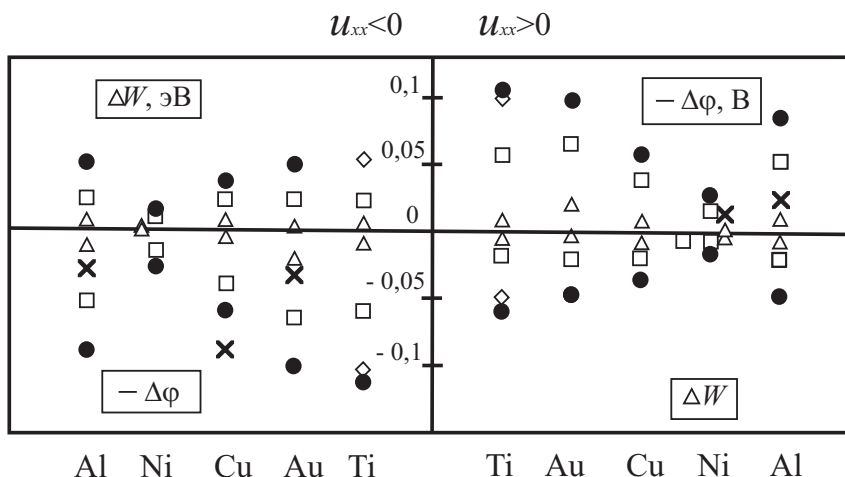


Рис. 3.6. Изменений работы выхода ΔW и контактной разности потенциалов $\Delta\phi$ [83, 84]. Обозначения такие же, как и на предыдущем рисунке. Экспериментальные величины $\Delta\phi$ (×) взяты из [217] для сжатых ($u_{xx} = -0,03$) поликристаллических Au, Cu, Al – образцов и из [219, 222] для растянутых образцов Al ($u_{xx} = +0,03$) и Ni ($u_{xx} = +0,01$). Величины $\Delta\phi$ для отрицательной деформации выделены из наименьших значений экспериментальных смещений $\Delta\phi$ (измеренных в мкВ·см²/кг), умноженных на $\bar{Y}|u_{xx}|$, где $\bar{Y} = \frac{1}{3}(Y_{001} + Y_{110} + Y_{111})$

эмиссии. Объяснения сводятся к введению удобного понятия “анизотропии” работы выхода (например, при исследовании поверхности туннельным микроскопом¹²), которая не обладает таким свойством. 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.

Работа выхода нанотрубки является важным параметром при использовании углеродных нанотрубок в электронных полевых эмиттерах. В литературе приводятся различные значения для этого параметра для нанотрубок различной структуры в широком

¹²Установлено, что возмущения поверхности, вносимые сканирующим туннельным микроскопом, приводят даже к отрыву атомов [279, 280]. Косвенно это следует и из расчетов в [281].

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 эмиттирующей поверхности. В [282] измерены работы выхода для однослойных нанотрубок методом фотоэлектронной спектроскопии. 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 [283]¹³.

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, то есть 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

$$IP = W(u_{xx}) + \frac{e^2}{2R} = W(0) + \Delta W(u_{xx}) + \frac{e^2}{2R}, \quad (3.45)$$

¹³Одна из моделей приборов на нанотрубках предложена в [284].

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 взаимной зарядки в ультрадисперсной системе при выравнивании их химических потенциалов за счет электрострикции.

3.5. Кулоновская блокада и взрыв заряженных кластеров

Масс-спектрометрические исследования процессов электрической зарядки в кластерных пучках, начиная с работы [206], ярко демонстрируют размерный эффект кулоновской неустойчивости заряженных металлических кластеров со счетным числом атомов [285–287].

В данном параграфе представлена версия кулоновской неустойчивости заряженных металлических кластеров отличная от классической схемы Рэлея [288–290]. Двухкомпонентная модель металлического кластера в квазиклассическом приближении дает различные предельные заряды в зависимости от сорта заряжающих частиц. В случае небольших кластеров следует учесть квантования 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 Рэлея. 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. Этот критерий ($X = 1$) впервые подтвержден экспериментально [291] для микронных капелек этиленгликоля ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$).

Результат Рэля выражается формулой [292]

$$Q_R = \pm \sqrt{16\pi R^3 \tau}. \quad (3.46)$$

Сорт частиц, который определяет знак заряда в этой формулировке, неопределен. Капелька, например металла, может содержать избыточное число либо электронов $\Delta N_R^e = |Q_R|/e$, либо ионов $\Delta N_R^i = |Q_R|/Ze$, Z – валентность, e – элементарный положительный заряд. Поэтому задачу следует изначально рассматривать в двухкомпонентной модели кластера [134, 184], в которой электроны и ионы трактуются равноправным образом (подробно в гл. 5). Это приводит к другой размерной зависимости для избыточного числа частиц $\Delta N_{e,i} \propto R$ по сравнению с $\Delta N_R \propto R^{3/2}$.

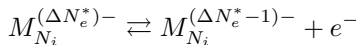
Предлагаемая модель позволяет, не прибегая к сложным самосогласованным вычислениям для кластеров различной симметрии (см. работы [285–287] и ссылки в них), выяснить физические причины неустойчивости и объяснить пороговые размеры предельно заряженных кластеров серебра, золота и натрия.

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

$$E_{N_e + \Delta N_e} = E_{N_e} + \mu_e \Delta N_e + \frac{(-e \Delta N_e)^2}{2C}, \quad (3.47)$$

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,

$$\Delta E(\Delta N_e^*) = E_{N_e + \Delta N_e^* - 1} - E_{N_e + \Delta N_e^*} \equiv \text{IP}^* \rightarrow 0, \quad (3.48)$$

то есть потенциал ионизации $\text{IP}^* > 0$ такого кластера близок к нулю. Следует отметить, что присутствие еще одного избыточного

электрона возможно только в метастабильном состоянии, поскольку его энергия прилипания

$$EA^* = E_{N_e + \Delta N_e^*} - E_{N_e + \Delta N_e^* + 1} = -\mu_e - \frac{e^2}{2C}(2\Delta N_e + 1) < 0. \quad (3.49)$$

При этом всегда выполняется соотношение

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

Если $\Delta N_e > \Delta N_e^*$, 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 (2.21).

Используя (3.48) и (3.47), для критического избыточного электронного заряда получаем

$$\Delta N_e^* = \frac{W_{e0}C - \mu_{e1}}{e^2} + \frac{1}{2}, \quad (3.50)$$

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 радиуса $R = N^{1/3}r_0$, r_0 – среднее расстояние между ионами¹⁴.

Изменение знака энергии прилипания электронов можно интерпретировать как *кулоновскую “блокаду”* для последующих избыточных электронов¹⁵. Фотоэлектрон–спектрометрические исследования уединенных кластеров [293] четко продемонстрировали *кулоновскую лестницу* при последовательной ионизации Al_{2000}^- до Al_{2000}^{2+} , а также Al_{32000}^- до Al_{32000}^{5+} ¹⁶.

Отметим, 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

¹⁴Формула (3.50) впервые получена в [134, 139] и независимо в [147].

¹⁵Такой термин широко употребляется в теории одноэлектронных приборов.

¹⁶Электронные оболочки больших металлических кластеров могут быть рассчитаны квазиклассическим методом Струтинского [295–297] по аналогии с ядерными оболочками.

отрицательных ионов отдельными атомами и молекулами [294], 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 .

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

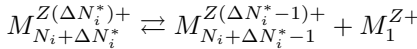
$$E_{N_i+\Delta N_i} = E_{N_i} + \mu_i \Delta N_i + \frac{(+eZ\Delta N_i)^2}{2C}. \quad (3.51)$$

Как и в (3.47) 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

$$\Delta E(\Delta N_i) = E_{N_i+\Delta N_i-1} - E_{N_i+\Delta N_i} = -\mu_i - \frac{e^2 Z^2}{2C} (2\Delta N_i - 1). \quad (3.52)$$

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



становится обратимой. В этом случае имеем

$$\Delta N_i^* = \frac{W_{i0}C - \mu_{i1}}{(Ze)^2} + \frac{1}{2}, \quad (3.53)$$

где $W_{i0} = -\mu_{i0}$ – работа выхода иона из плоской поверхности.

Для сферы радиуса $R = (N_i + \Delta N_i)^{1/3} r_0$, используя правила сумм [184] (см. также (4.29)), можно записать

$$\mu_{i1} = \frac{2\sigma_0}{\bar{n}} - \mu_{e1}, \quad (3.54)$$

где σ_0 – удельная поверхностная энергия, \bar{n} – концентрация электронов. Для исследуемых металлов $\mu_{e1} \simeq 1.9$ эВ· a_0 [184].

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 электрон–ионной системы с соответствующими химическими потенциалами.

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

$$W_{i0} = \varepsilon_{\text{coh}0} + \sum_{\zeta=1}^Z IP(\zeta) - \zeta W_{e0}, \quad (3.55)$$

где ζ – степень ионизации атома, $\zeta \leq Z$.

Однако наиболее вероятен выброс однократно заряженного иона. В случае свинца: $\varepsilon_{\text{coh}0} = 1,5$, $W_{e0} = 4,0$, $IP(1) = 7,4$ эВ, что дает $W_{i0} = 4,9$ эВ. Для $R = 12a_0$ критический заряд оказывается равным $+2,7e$. Это неплохо согласуется с результатами измерений в [206] и результатами сложных самосогласованных вычислений в различных моделях [285].

Данный подход предполагает неизменность формы кластера при его зарядке. Выражения (3.50) для ΔN_e^* и (3.53) 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 $\Delta N_R > \Delta N_i^* > \Delta N_e^*$, то есть при электрической зарядке должна преимущественно реализовываться не рэлеевская неустойчивость, а одночастичная эмиссия. Для малых кластеров становится существенным учет квантования электронного спектра.

Остановимся кратко на эксперименте [206], 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 масс-анализатор. Изменялась зависимость интенсивности сигнала от времени (рис. 3.7). По сути дела это зависимость числа заряженных кластеров от их размеров (массы). Как следует из рис. 3.7, существует критический размер кластера (критическое число входящих в него атомов), начиная с которого двухзарядные кластеры становятся

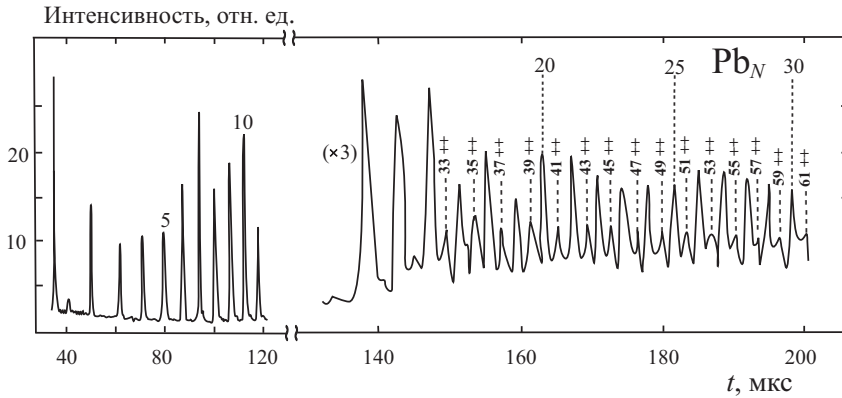


Рис. 3.7. Типичный масс-спектр кластеров Pb (взят из [206]). Над пиками проставлено число атомов в одно- и двухзарядных кластерах Pb_N

устойчивыми и обнаруживают себя в масс-анализаторе. Это является прямым свидетельством существования критического избыточного заряда положительного знака, который может удерживать частица.

Неослабевающий интерес к данной проблематике подтверждается [212, 288–290, 298–311]. Активно исследуется изотропная и анизотропная рэлеевская неустойчивость [312], динамика кулоновского взрыва кластеров, в том числе и под действием сильного лазерного излучения [313–315], а также с учетом самосжатия [316].

Квантование спектра. Форма реального кластера лишь в редких случаях напоминает сферическую, поэтому из соображения удобства при определении спектра электронов можно выбрать параллелепипед объемом $L_x \times L_y \times L_z$. Потенциальное поле внутри кластера представим в виде прямоугольной потенциальной ямы глубиной $U_0 < 0$:

$$-U_0 = W_{e0} + E_{F0}, \quad (3.56)$$

и размерами L_x, L_y, L_z .

Потенциал снаружи ямы равен нулю. E_{F0} – энергия Ферми вырожденной электронной жидкости,

$$E_{F0} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \bar{n})^{2/3},$$

где m – масса электрона. Выражение (3.56) соответствует положению дна зоны проводимости в полубесконечном металле. Размерной зависимостью положения дна ямы пренебрегаем [317]. Для данной геометрии кластера успешным является использование декартовой системы координат [17, 318].

Уравнение Шредингера для частицы в трехмерном потенциале произвольной формы имеет вид

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right\} \Psi(x, y, z) = \varepsilon_p \Psi(x, y, z), \quad (3.57)$$

где уровни энергии отсчитываются от вакуумного уровня, а p – номер состояния в порядке возрастания энергии.

Для ямы с плоским дном потенциал всегда может быть записан в виде суммы одномерных потенциалов

$$V(x, y, z) = U_0 \theta(x \pm L_x/2) \theta(y \pm L_y/2) \theta(z \pm L_z/2), \quad (3.58)$$

где начало координат выбрано в центре ямы, ступенчатая функция $\theta(\xi \pm L_\xi/2)$ равна 1 на масштабе $-L_\xi/2 < \xi < +L_\xi/2$ и равна нулю вне ямы. Разделяя движение частицы по всем трем направлениям, ищем решение (3.57) в виде произведения

$$\Psi(x, y, z) = \psi(x) \psi(y) \psi(z). \quad (3.59)$$

Тогда, учитывая (3.58) и (3.59), имеем

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \times \\ \times \psi(x) \psi(y) \psi(z) = \varepsilon_p \psi(x) \psi(y) \psi(z). \quad (3.60)$$

Далее, представляя $\varepsilon_p = \varepsilon_j + \varepsilon_s + \varepsilon_i$, из уравнения (3.60) получим три идентичных уравнения для каждой из компонент¹⁷. Например, для z -компоненты

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\psi(x) \psi(y) \frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial z^2} \right] + \psi(x) \psi(y) V(x, y, z) \psi(z) = \psi(x) \psi(y) \varepsilon_i \psi(z). \quad (3.61)$$

Сокращая на $\psi(x) \psi(y)$, для потенциальной ямы постоянной глубины $U_0 < 0$ и вертикальными стенками это уравнение приобретает вид (областями вблизи ребер и вершин пренебрегаем)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial z^2} + U_0 \theta(z \pm L_z/2) \psi(z) = \varepsilon_i \psi(z), \quad (3.62)$$

¹⁷полезно сравнить с расчетом спектра в яме-цилиндре (см. §9.3)

где $\varepsilon_i - U_0 = \hbar^2 k_i^2 / 2m$.

Граничные условия вдали от ребер и углов приводят к уравнениям

$$k_\alpha L = \alpha\pi - 2 \arcsin(k_\alpha/k_0), \quad (3.63)$$

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

$$k_\alpha/k_0 < 1. \quad (3.64)$$

Для кластера–параллелепипеда со сторонами L_x, L_y, L_z и потенциальным профилем с бесконечно высокими стенками выражение для спектра сводится к виду

$$\varepsilon_p^\infty - U_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{j^2}{L_x^2} + \frac{s^2}{L_y^2} + \frac{i^2}{L_z^2} \right).$$

Решение уравнений (3.63) можно свести к решению для бесконечно глубокой ямы по теории возмущений [319, 320]. Для этого представим, например,

$$k_j = k_j^\infty + \Delta k_j, \quad \xi \equiv |\Delta k_j/k_j^\infty| \ll 1, \quad (3.65)$$

где $k_j^\infty = \pi j/L_x$ – решение, соответствующее $k_0 \rightarrow \infty$.

Подставляя (3.65) в (3.63), получим для куба (с ребром $L_x = L_y = L_z \equiv a$) в первом приближении $\xi = -2/ak_0$ и для спектра

$$\varepsilon_p = U_0 - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} [1 + 2\xi + O(\xi^2)](j^2 + s^2 + i^2). \quad (3.66)$$

Другое альтернативное выражение следует непосредственно из (3.63) при условии (3.64):

$$\varepsilon_p \simeq U_0 - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{k_0}{2 + ak_0} \right)^2 (j^2 + s^2 + i^2). \quad (3.67)$$

Число электронов N_e в нейтральном кубике с одной стороны задано, а с другой определяется суммой $2 \sum_p \delta(\varepsilon - \varepsilon_p)$ по всем заполненным состояниям с учетом двукратного спинового вырождения. Распределяя электроны по уровням, находим верхнее занятое (highest occupied) состояние $\varepsilon^{\text{HO}} < 0$ и нижнее незанятое (lowest unoccupied) состояние $\varepsilon^{\text{LU}} < 0$ спектра.

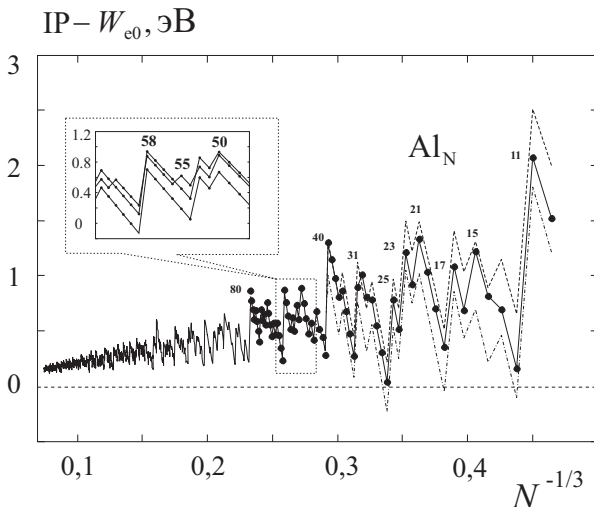


Рис. 3.8. Размерная зависимость первого потенциала ионизации (3.68) кластеров Al_N [289]: сплошная линия – решение (3.63), штриховая – (3.66), штрихпунктирная – (3.67). Сверху проставлены числа атомов в кластере

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

$$IP = -\varepsilon^{HO} + \frac{e^2}{2C}, \quad EA = -\varepsilon^{LU} - \frac{e^2}{2C}, \quad (3.68)$$

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. 3.8 приведены вычисленные размерные зависимости потенциалов ионизации (3.68) кластеров Al_N кубической формы. При этом использовались спектры, рассчитанные по (3.63), (3.66) и (3.67). 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 [11]. Для кластеров одновалентного натрия они принимают иные значения (рис. 3.9).

Уже для сотни атомов вычисления спектра по приближенным

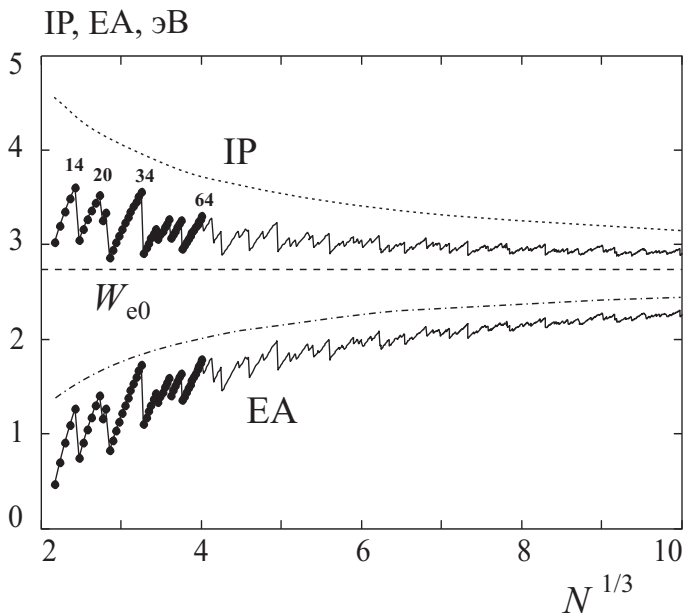


Рис. 3.9. Размерная зависимость первого потенциала ионизации и энергии прилипания электронов (3.68) для кластеров Na_N [289]: сплошные линии – расчет по (3.63), штриховые – квазиклассические зависимости

выражениям (3.66) и (3.67) дают вполне удовлетворительные результаты. Однако их неточности приводят к другой систематике уровней, чем та, которую реализуют решения (3.63). В качестве одной из иллюстраций этого для значений N около $N = 58$ показаны отличия спектров (см. вставку на рис. 3.8).

Следует отметить и некоторую особенность вычислений спектра по (3.63). Результирующий терм является комбинацией решений одномерной задачи и возникает необходимость отбора тех комбинаций, которые реализуют минимальные значения энергии этого терма.

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 имеем пластинку одноатомной толщины L , а в конце – одноатомную нить длиной L . Объем в течение такой эволюции полагался постоянным, $V = 4 \text{ нм}^3$.

Весь этот интервал L разбивался на 1000 промежутков, а для

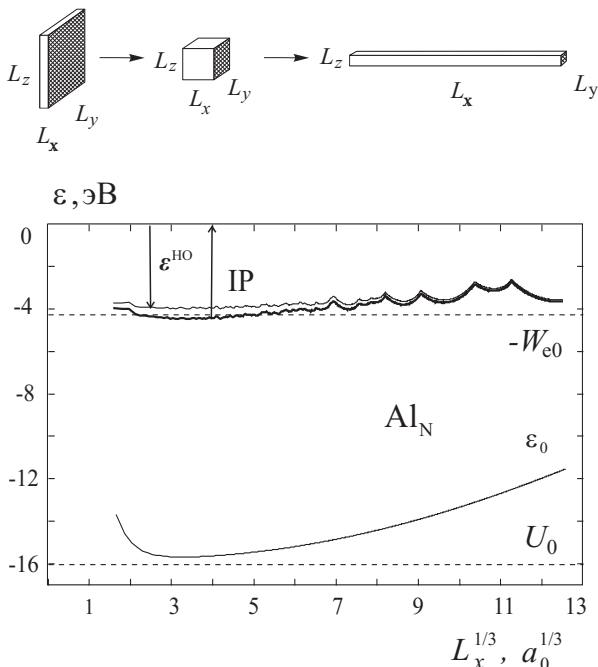


Рис. 3.10. “Эволюция” энергий электронов кластера–параллелепипеда Al_N при изменении его формы от пластины до нити [289]

каждой геометрии решением (3.63) находился спектр. Для потенциала ионизации (3.68) 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 больше, соответственно.

Расчитанные зависимости для алюминиевого кластера представлены на рис. 3.10. Штриховой линией показаны дно U_0 и работа выхода электрона из плоской поверхности. Во всем диапазоне L выполняется неравенство $W_e < W_{e0}$. Минимуму зависимости $\varepsilon_0(L)$ – 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 [131]. 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 (3.68) может приводить к противоположному неравенству.

С помощью масс-спектрометрических исследований [321] 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 трех и двух 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 erg/cm^2 для Au, Ag и Na, соответственно. Здесь для простоты предполагалось равенство удельной поверхностной энергии и натяжения, которые на самом деле могут значительно отличаться.

Формула Рэлея (3.46) 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 модели [289] к такой задаче заключается в поиске корня уравнения

$$IP^*(\Delta N_e^*, N) = -\varepsilon^{\text{HO}}(\Delta N_e^*, N) - \frac{e^2}{2C_{\text{eff}}(N)}(2\Delta N_e^* - 1) = 0. \quad (3.69)$$

При трактовке экспериментов по зарядке 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 [96] и потенциала ионизации [147]. По результатам вычислений в рамках стабильного желе координат местоположения плоскостей изображений для различных кристаллографических поверхностей [233] 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 (3.69) и (3.68) не является строгим. Формально эта процедура соответствует учету только δ/R^2 – хартриевской части следующей размерной поправки разложения энергии по $1/R$. Однако решение (3.69) чувствительно к этой величине.

Выражение (3.48) с указанной модификацией для $IP(\Delta N_e < 0)$

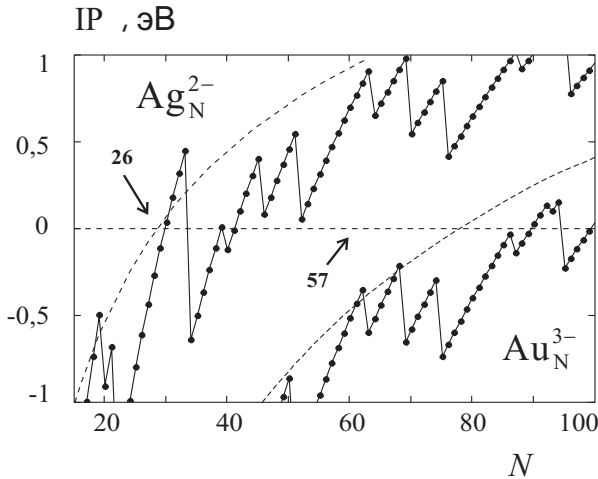


Рис. 3.11. Размерная зависимость потенциала ионизации (3.69) кластеров Au_N^{3-} и Ag_N^{2-} [289]. Штриховая линия – квазиклассическая зависимость IP (3.48). Экспериментальные значения N^* указаны стрелками

демонстрирует хорошую работоспособность при описании последовательных фотоионизационных актов больших кластеров Al_N в широком диапазоне $N = (2000 \dots 32000)$ [293]. Введение $C_{\text{eff}} = R + \delta$ лишь слегка ослабляет монотонные компоненты размерных зависимостей на рис. 3.8 и 3.9.

На рис. 3.11 приведена размерная зависимость $IP^*(\Delta N_e^*, N)$, вычисленная по (3.69) и по (3.50). Пересечение ее с горизонтальной осью указывает на искомое значение N . Как видно из рис. 3.11, квазиклассическая зависимость (3.50) и учет квантования уровней в (3.69) дают лучшее согласие с экспериментом, чем формула Рэлея. Заметим, что для Au необходимо использовать значение $W_{e0} = 5,1$ эВ, рекомендованное в [263]. Для Au_N^{2-} кластеры стабильны с $N > 20$. Однако, если использовать другое значение $W_{e0} = 4,3$ эВ, то решение (3.69) дает Au_{27}^{2-} и Au_{110}^{3-} . На особенности энергетики кластеров золота обращено внимание в работах [322, 323].

В эксперименте [286] для $n = 3 \dots 5$ соответственно установлены числа $N = 64, 123, 208$ положительно заряженных кластеров Na_N^{n+} . В нашей схеме $N \equiv N_i + \Delta N_i^*$ и $n \equiv \Delta N_i^*$. Для вычисления критических размеров заряженных кластеров используем (3.53) – (3.55), в которых делаем замену $W_{e0} \rightarrow -\varepsilon^{\text{HO}}$, исключив $\mu_{e1}, \varepsilon_{\text{coh}} =$

1,13 эВ, $IP(1) = 5,14$ эВ.

На рис. 3.12 представлены результаты вычислений критических размеров Na_N^{n+} . Для малых кластеров возможно развитие событий по схеме Рэля, в которой $|Q_R| \propto N^{1/2}$. Неустойчивость в квазиклассическом приближении приводит к $eZ\Delta N_i^* \propto N^{1/3}$. Рассчитанные величины N критических кластеров завышены по сравнению с наблюдаемыми значениями. Используя для анализа результаты рис. 3.10, можно предположить, что заряженные кластеры–кубики преимущественно деформируются в “параллелепипеды”, изменяя размерность электронного газа. Их спектр ε^{HO} при этом меняется не так существенно, как слагаемое, связанное с зарядкой, благодаря росту его электрической емкости. При вытягивании кластера меняются его механические характеристики [202], 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 экспериментальной зависимости $\Delta N_i^*(N)$. Отметим также, что представление кластера в виде параллелепипеда является модельным. Более реалистической форма кластера – деформированная сфера или эллипсоид вращения.

3.6. Электрострикция кластеров

Исследования электронных свойств нанокompозитов представляют интерес для современных технологий с целью создания, например, материалов, обладающих значительным сенсорным откликом и селективностью [324–327]. 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 компонент. 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 электронов¹⁸. В этом случае один шарик

¹⁸Зарядка сферических гранул и прыжковый транспорт рассматривались в [10]

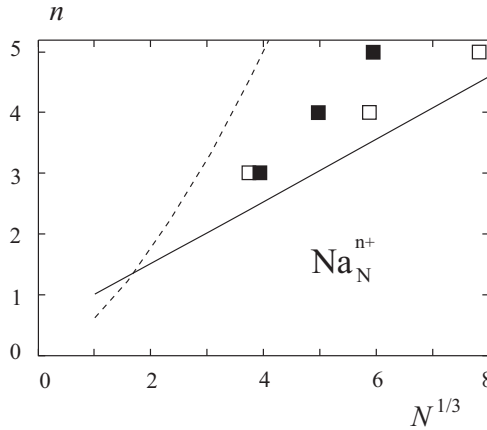


Рис. 3.12. Результаты вычислений для предельно положительно заряженных кластеров Na_N [289]. Сплошная линия – квазаклассическая зависимость (3.53), штриховая – результат Рэля, \square – расчет с учетом квантования спектра, \blacksquare – эксперимент

приобретает заряд $-e\Delta N$, а другой $+e\Delta N$.

Энергия заряженного ΔN избыточными электронами кластера имеет вид (2.29). Изменение энергии ΔE двух кластеров радиуса R_1, R_2 и химических потенциалов электронов $\mu_1(\varepsilon, R_1), \mu_2(\varepsilon, R_2)$ за счет взаимной зарядке и последующей электрострикции ($R_k = R_{0k} + \Delta R_k$) равно [113]

$$\Delta E = \phi \Delta N + \frac{(\pm e \Delta N)^2}{2\epsilon} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + 6\pi \sum_{k=1,2} B_k R_{0k} (\Delta R_k)^2, \quad (3.70)$$

где введена величина $\phi = \mu_2(\varepsilon, R_2) - \mu_1(\varepsilon, R_1) < 0$.

Первое слагаемое в (3.70) всегда отрицательно по знаку, последнее 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 (3.70) будет равна $(-C\phi^2/2e^2)$. Теперь, учитывая зависимость всех членов в (3.70) от R_k , из условия абсолютного минимума

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial R_1} = 0, \quad \frac{\partial \Delta E}{\partial R_2} = 0, \quad (3.71)$$

и [328].

можно определить относительные деформации $x_k \equiv \Delta R_k / R_{0k}$ [135, 329]. Поскольку заряд на частице зависит от ее энергии, а последняя 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 (3.71) можно провести аналитически и свести к простому виду

$$x_1 = \varepsilon \mu_1 \frac{R_{01} - R_{02}}{24\pi B R^5} = -x_2. \quad (3.72)$$

Это выражение хорошо демонстрирует возможность аномалии в электрострикции: при взаимной зарядке системе энергетически выгодно, если один из шариков будет сжиматься, а другой – растягиваться. Знак в (3.72) зависит от того, какой первоначальный радиус больше. Область применимости формулы (3.72) 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 [277], работа выхода уменьшается с ростом ε . В [611] вычислены работы выхода электронов для цилиндрических нанопроволочек щелочных металлов, погруженных в диэлектрик. Согласно этим результатам, она уменьшается на 20% при увеличении ε от 1 до 4. Уменьшение связано, главным образом, с изменением величины электростатического дипольного барьера, вклад которого в работу выхода составляет до 30% в металлах. Следовательно, эта величина и является верхней границей изменения работы выхода, то есть зависимость $\mu_0(\varepsilon)$ является достаточно слабой и в наших оценках ею можно пренебречь. Для вычислений использовано значение $\mu_1 \simeq 1.9 \text{ эВ} \cdot a_0$ [184]. Квантование спектра не учитывается. Рассмотрим несколько примеров.

На рис. 3.13 приведены расчетные зависимости деформации кластеров Na. Один из них имеет радиус $R_{01} = 30 a_0$. 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 набора

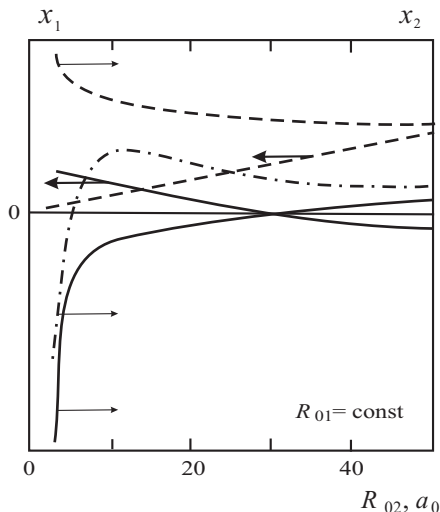


Рис. 3.13. Качественные зависимости $x_k(R_{02})$ [135, 329]. Сплошные линии – зависимости для шариков Na ($\epsilon = 10, R_{01} = 30 a_0 \Rightarrow x_1(3) \simeq 8 \times 10^{-6}, x_1(50) \simeq -1.1 \times 10^{-6}, x_2(3) \simeq -5 \times 10^{-2}, x_2(50) \simeq 2 \times 10^{-7}$). Штриховые линии – $x_i(R_{02})$ для шариков Na и Cs ($\epsilon = 10, R_{01} = 50 a_0$ (Na) $\Rightarrow x_1(3) \simeq 2 \times 10^{-6}, x_1(50) \simeq 2 \times 10^{-5}, x_2(3) \simeq 2 \times 10^{-2}, x_2(50) \simeq 3 \times 10^{-5}$). Штрихпунктирная линия – $x_2(R_{02})$ в той же системе, но при $\epsilon = 1$

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 рис. 3.13 представлены также рассчитанные зависимости для системы Na и Cs. Как видно из этого рисунка, при $\epsilon = 10$ сжатие частицы Cs отсутствует, оно наблюдается при $\epsilon \leq 5$. В последнем случае $|\Delta N| \leq 1$. Взаимная зарядка может происходить и в том случае, если частицы имеют одинаковый объем, но разную форму, вследствие различия работы выхода (см. рис. 3.10).

Как показал Дж.Ф. Белл, упругие модули многих металлов (поликристаллов) квантуются [330]. 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 [331]. 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 [332,333]. При $x = x_{cr}$ в энергетическом спектре электронов возникает щель и упругие модули, хиппотенциалы скачкообразно возрастают по величине. Для простых металлов этот скачок примерно равен μ_0 . Таким образом, электронно-топологический переход может повышать порог кулоновского взрыва нанокристаллов.

Итак, результатами серии работ [82–84, 219–221, 244, 288–290, 329] явилось следующее:

1. Впервые решена проблема учета влияния механических напряжений и деформации на поверхностные свойства ограниченных металлических кристаллов. За основу принята модель стабилизированного изотопного желе, которая затем адаптирована к включению анизотропной деформации.

2. По оригинальной вычислительной схеме выполнен расчет деформационных зависимостей поверхностной энергии, стресса и работы выхода Al, Ni, Cu, Au и Ti. Результаты вычислений показывают, что при одноосной деформации (независимо от ее знака) наблюдается линейный рост поверхностной энергии. Величина работы выхода убывает линейно с ростом деформации в упругой области.

3. Решена важная с практической точки зрения задача адекватной интерпретации результатов измерений деформационного изменения КРП по методу Кельвина. Доказано, что результаты таких измерений демонстрируют изменение потенциала поверхности, а не работы выхода.

4. Решен вопрос о критическом избыточном заряде кластера. Найден канал кулоновской неустойчивости отличный от рэлеевского. Дано объяснение наблюдаемому в экспериментах кулоновскому взрыву заряженных кластеров. Оценена аномалия в электристике кластеров.

Глава 4

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕПЛОФИЗИКИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ И КЛАСТЕРОВ

4.1. Общие сведения

Первые представления о жидкостях базировались на геометрических или моноатомных моделях (модель Бернала), согласно которым металлический расплав рассматривался как сжиженный инертный газ, состоящий из беспорядочного скопления однородных атомов, между которыми отсутствует гомеополярная связь [334]. Полагалось, что структурной единицей расплава является атом. Сомнения в правильности таких подходов возникали при сопоставлении теплоты плавления и теплоты испарения. Для многих металлов эти величины имеют соотношение 0,04...0,05 [335]. Следовательно, уменьшение когезионной энергии атома в кристалле на $\sim 4\%$ приводит к его полному разупорядочению. Однако с этим трудно согласиться.

Дальнейшее развитие теории плавления и кипения расплавов было связано с методическими трудностями изучения их строения. Поэтому до настоящего времени остается дискуссионным вопрос о том, какая структурная единица преобладает в расплаве – атом или кластер, что подразумевать под кластерами в жидкости и каковы структурные особенности этих флуктуационных образований.

Введение парного взаимодействия между ближайшими атомами [336] представляет собой попытку по модернизации моноатомной модели. Слабым, парным взаимодействием обосновывают существование микрогруппировок с ближним упорядочением атомов в 5–7 координационных сферах. Но и здесь возникает вопрос скорее о недостоверности “слабости” взаимодействия.

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей расплавов сопоставлялись со структурными максимумами соответствующих кристаллов. Это позволило экспериментально доказать наличие в жидкости либо короткоживущих микрогруппировок, либо микрообластей, имеющих кристаллоподобную упаковку атомов. Результаты рентгенографии были использованы для разработки теории кристаллоподобного строения расплавов [337–344, 346, 347]. В отдельных случаях жидкость рассматривалась и как кристалл в состоянии глубокого диспергирования на кластеры размером 1,5...3,0 нм [348]. Предполагалось, что спонтанное фрагментирование кристалла при $T \rightarrow T_m$ осуществляется вследствие термических напряжений. Основная проблематичность такой модели заключалась в недостаточности однозначных прямых экспериментальных доказательств.

Отсутствие достоверных знаний о степени разупорядочения и механизме плавления и кристаллизации не позволяет раскрыть природу структурной наследственности при переплаве. Известно, например, что если расплавить с небольшим перегревом прутки алюминия, имеющих крупнозернистое строение, то и слиток после затвердевания имеет крупнозернистое строение, а если исходная заготовка мелкозернистая, то и слиток мелкозернистый [344]. В общем случае этот эффект необъясним как в рамках моноатомных, так и кластерных подходов. Требуют, очевидно, своего объяснения и такие явления, как образование среза при скоростном механическом воздействии на расплав. Противоречивым в рамках моноатомной модели является то, что наличие большого количества вакансий (пор) при переходе материала в жидкое состояние [347] должно приводить к существенно большей, чем наблюдается в экспериментах, сжимаемости расплавленных металлов за счет уплотнения “пустот”.

Для ответа на эти вопросы необходимо проследить, как меняется энергия электронной и ионной подсистем в кристалле при его нагреве до точки плавления. В этом случае не требуется структурного моделирования, а расчеты можно осуществить из первых принципов квантовой механики для той или иной кристаллической решетки и, таким образом, корректно оценить степень сохранения гомеоплярной связи вплоть до точки плавления [334].

Для оценки анизотропии сил межатомного взаимодействия важно также определение изменений парциальных величин энергии сцепления атомов электронами различных симметрии при увеличении параметра решетки. Возникновение дисбаланса сил связей

может привести к искажению геометрических параметров решетки, степень идеальности которой обуславливает дальность бездефектного упорядочения элементарных ячеек.

Для обсуждения структурных аспектов теории плавления может быть использовано уравнение Больцмана [347]:

$$\Delta S_L = R \ln(W_L/W_S),$$

где ΔS_L – изменение энтропии при плавлении; W_L и W_S – соответственно, число допустимых состояний в жидкой и твердой фазах. Из этого уравнения видно, что в момент плавления частичное, например фрагментационное разупорядочение кристалла, приведет к немонотонному изменению энтропии, а в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузуса [349] и объема ΔV : $dP/dT = \Delta S_L/\Delta V$, где dP/dT – полная производная от давления по температуре вдоль кривой фазового перехода в P, T – диаграмме.

Экспериментальные исследования затрагиваемых проблем проводятся с применением методик, позволяющих непосредственно вести наблюдение фазового перехода на атомно - решеточном и кластерном уровнях. Для решения этих задач информативными также являются прямые высокотемпературные исследования структурных изменений в металлах при нагреве, плавлении и кристаллизации методом дифракционной просвечивающей электронной микроскопии. Электронная дифракция, являясь коротковолновой по сравнению с рентгеновской, позволяет надежно отличать кристаллическое строение от разупорядоченного аморфного на объектах размером 2...3 нм, в то время, как для рентгеновского излучения критичной является величина области отражения (параметр неопределенности) 10 нм. Поскольку по рентгеновским данным размер упорядоченных микрогруппировок в жидкостях составляет примерно 1,5...4 нм, то исследование их строения в коротковолновом диапазоне излучений является актуальным и, учитывая теоретические разночтения, необходимым. Как правило, применение новых, более высокоточных методик исследований и получение, соответственно, новых, в том числе и неожиданных, результатов ставит больше вопросов, чем ответов на решаемые проблемы. Это связано с необходимостью проведения дальнейших расчетов реальных полей напряжений в кристаллах при плавлении и затвердевании. Сопоставление теоретических величин термических напряжений с напряжениями Пайерлса, изменяющихся при повышении температуры, позволит более корректно найти

температурные интервалы начала термической активации скольжения дислокации и сравнить их с экспериментальными данными начала фрагментации. В соответствии с приведенными результатами необходима также систематическая работа, направленная на получение количественных оценок наблюдаемых дислокационных процессов. Основные сложности здесь состоят в отсутствии точных данных уменьшения когезионной энергии атомов ядра дислокации, которое для смешанной дислокации составляет $1...2$ эВ/ат.

В работах [350–355] предприняты попытки устранить неоднозначности в интерпретации результатов дифракционных методов исследования расплавов. Поскольку в общем случае речь идет о термически активируемом атомном или кластерном структурном разупорядочении кристаллической системы, то применяемые методы исследований являются прямыми дифракционными. Несомненно, что современные электроннозондовые методы исследований позволяют решать обозначенные проблемы плавления и затвердевания металлов. К особенностям основных стадий процесса термического разупорядочения металлов можно отнести следующее.

Структурный аспект стадии предплавления состоит в интенсивном дроблении структуры кристаллов. Это сопровождается уменьшением предела прочности и аномальном возрастании пластичности.

В структуре металлов в этой области не наблюдается кластеров ($2,5... 5$ нм) и отсутствует коалесценция двух соприкасающихся фрагментов металла. Плотность дислокации замороженного состояния составляет $\sim 10^{11}$ см⁻², а диффузионная подвижность атомов резко возрастает. Стадия плавления отличается возникновением свойства коалесценции. По наблюдению за структурными изменениями процесс протекает с сохранением микро- и субмикроросчатой полифрагментной морфологии поверхности и объема исследуемых образцов, аномальным уширением дифракционных максимумов на электронограммах и возникновением блоков когерентного рассеяния кластерного типа размером $2,5... 5$ нм. Для металлов, если бы они могли существовать как твердые тела, при параметре фрагментов ≤ 3 нм плотность дислокации составила бы $\geq 10^{13}$ см⁻². При такой плотности дислокации даже при комнатной температуре внутренние напряжения достигли бы теоретической прочности ($\mu/10$) и это привело бы к возникновению несплошности металла.

Такая атомная структура могла бы быть жесткой только в пределах кластера (3 нм), где отсутствуют дислокации. Вся последующая структурная иерархия дислокационной природы должна быть броуновски динамичной и, при наличии свободных поверхностей, обладать свойствами текучести. Если такую атомную систему, вследствие практически полного (на 95 %) сохранения энергии межатомных связей и кристалличности кластеров, считать твердым телом с плотностью дислокации $\geq 10^{13} \text{ см}^{-2}$, то металлический расплав соответствует этому критерию.

Перегрев расплава сопровождается усилением динамики (броуновской колебательной подвижности) полифрагментной микроструктуры пластинчатого или речного мотива, ее измельчения, сохранения прямоугольной огранки отдельных зон расплава размером 40...80 нм и образования слоистых “прозрачных” текстурированных пленочных зон толщиной 2...3 нм, имеющих атомную упаковку матричного металла (капельной зоны).

Если в кластерах при перегреве расплава происходит размытое полиморфное превращение, то оно сопровождается аномальным уширением на электронограммах дифракционных максимумов, возникновением гало, с последующим образованием структурных рефлексов или кольцевых линий новой фазы, имеющих нормальное физическое уширение. Длительная выдержка в температурной области полиморфного превращения, например железа, приводит к аномальному переохлаждению расплава и его кристаллизации.

Течение высокоперегретых расплавов приводит к расслоению жидкости и образованию полосчатого строения слитков, а также частичного сохранения блоков когерентного рассеяния величиной $\sim 2,5...5$ нм. После течения через узкие отверстия и затвердевания наследственные структуры металла стадии предкипания отличаются полосчатостью минимальной ширины и наличием россыпи пор, имеющих огранку. Наследственная структура кипящего металла отличается плотными зернами, имеющими наиболее тонкополосчатую наноразмерную фрагментацию, и рыхлыми межзеренными границами из пузырей вулканического типа, не имеющих огранки.

В структуре затвердевшего металла без предварительного течения кластеров не наблюдается. Минимальный размер блоков когерентного рассеяния такого металлического образца составляет 30...40 нм.

На основании приведенных результатов можно предложить следующую точку зрения на процесс термического разупорядочения структуры металлов при плавлении, строение расплавов и процесс затвердевания.

Расширение решетки, частично искаженной дефектами кристаллов при нагревании, приводит к возникновению термических напряжений σ_T . При превышении напряжений Пайерлса $\sigma_T \geq 10^{-3} \mu$ активизируются процессы перемещения существующих дислокации, рождения новых, их скольжения и переползания. Самоупорядочение подвижных дислокации приводит к образованию диссипативной системы как новой степени свободы, альтернативной тепловому расширению решетки и соответствующим большим термическим напряжениям σ_T .

Образование дислокационной петли, например по механизму Франка–Рида или Бардина–Херринга, при ее развертывании происходит с рекомбинацией соприкасающихся участков собственной длины (аннигиляцией). Частичная аннигиляция и колебание дислокационных сегментов под действием знакопеременных нагрузок колеблющихся атомов осуществляется с рассеянием тепловой энергии. Поэтому термин “диссипативная структура”, включающий рождение и частичную аннигиляцию дислокации как элементарного акта поглощения теплоты и последующего излучения, оправдан. Повышение степени диспергирования структуры металлов при нагревании свидетельствует об асимметрии элементарного акта рождения-аннигиляции дислокации в сторону накопления дефектов. Стадии предплавления соответствует плотность подвижных дислокаций $\simeq 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Область плавления связана с образованием диссипативной подсистемы кластерного уровня с плотностью дефектов $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Энергоемкость этого процесса, наблюдаемая на кривых теплоемкости, связана с множественным рождением дислокации, что обуславливает наличие большой скрытой теплоты плавления. Возникает микроскопическое вибрирование фрагментов расплава. Поэтому броуновское движение инородных частиц на поверхности жидкости, наблюдаемых оптически, может быть связано в основном с линейно направленным колебательным движением пластинчатых полифрагментов коллоида.

Металлический расплав фрагментирован (разупорядочен) до кластеров. Частотный спектр атомов внутри кластера соответствует дисперсионной кривой коллективных мод твердого состояния. Возникновение длинноволновой ветви частотного спектра

связано с плавлением. Это совпадает с кластерной фрагментацией металла. Поэтому есть основания считать, что частотный спектр длинноволновых гармоник отражает квантовые состояния тепловой энергии атомов, составляющих ядра дефектов, и образующих границы между кластерами.

Если приведенную выше последовательность структурного разупорядочения кристалла принять за основу, то процесс затвердевания сводится к упорядочению кластеров в структурные блоки размером $\geq 30...40$ нм с соответствующим выделением теплоты кристаллизации. При такой масштабности фрагментов плотность дислокации в затвердевшем кристалле уменьшится до $\geq 10^{11}$ см⁻².

Относительные уменьшения теоретических значений зонной и когезионной энергий, в том числе и парциальных, для электронов различных симметрии при расширении ОЦК- и ГЦК-решеток железа вплоть до параметра, соответствующего температуре плавления, составляет 10...12 %. Это в 2...2,5 раза превышает соответствующее отношение теплоты плавления к теплоте испарения, которое составляет 4...5 %. При этом на зависимостях зонных и когезионных энергий от решеточных параметров не обнаружено каких-либо аномалий, предопределяющих неизбежность атомного разупорядочения кристаллов, даже если бы отношение Q_{su}/Q_{mn} достигло величины 10... 12 %. Наиболее значимый результат структурных исследований, по нашему мнению, состоит в следующем: возникающее на последней стадии существования твердого тела термически активируемое кластерное фрагментирование кристалла дислокационной природы соответствует плавлению, а исчезновение кластерной мозаичности при охлаждении соответствует затвердеванию металла. Плотность условно линейных дефектов при фазовом переходе скачкообразно меняется. Все это указывает на необходимость дальнейших экспериментальных и теоретических исследований в этом направлении.

Обратим наше внимание к поверхности раздела жидкий металл – вакуум. 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 самосогласовано. Жидкоподобный металлический кластер при высоких температурах следует рассматривать как двухкомпонентную неупорядоченную электрон-ионную систему с сильной неоднородностью вблизи поверхности. Такой подход может оказаться перспективным и с точки зрения описания более сложных систем, таких, например, как сплав Na и Pb

в ультрадисперсном виде. В частности, активно исследуются кластеры Na_4Pb и Li_4Pb [356]. Другая проблема – динамика прилипания и эволюции кластеров при кластерной бомбардировке твердой подложки [357, 358].

В связи с этим представляет интерес на основе современной квантостатистической теории поверхности жидкого металла проанализировать температурные зависимости характеристик плоской поверхности жидких металлов, размерных поправок, а также исследовать роль жидких кластеров в плотных парах щелочных металлов. Метод, изложенный в гл. 1 и 2, 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.

4.2. Градиентное разложение функционала свободной энергии

Жидкий металл представляет собой сложную двухкомпонентную систему сильно коррелированных электронов и ионов [51]. Тем не менее в описании термодинамических свойств однородных жидких простых металлов достигнуты значительные успехи [52]. Они позволили построить квазиоднородную часть функционала свободной энергии и провести обобщение на случай неоднородной системы. Для описания поверхности жидкого металла К.К. Мон и Д. Страуд [359] использовали однокомпонентный функционал плотности, построенный С. Эбнером и В.Ф. Саамом для простой жидкости [360, 361]. В нем электронная компонента металла формировала только эффективный ион-ионный потенциал, а в остальном игнорировалась. В результате ионный профиль получился неправдоподобно резким. Д.В. Вудом и Д. Страудом [362] в виде дополнения к предыдущей версии электронную подсистему рассматривали явно, но лишь в квазиоднородном приближении, а для ионной подсистемы использовали градиентное разложение, в котором электроны лишь экранировали ион-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 Р. Эвансом и М. Хасегавой [363]. Ограниченность развитой ими теории связаны с использованием приближения однокомпонентной плазмы для описания ионной подсистемы. В работах [359, 362] 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 С.А. Тригером [364].

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

$$F = \int d\mathbf{r} f[n_e(\mathbf{r}), n_i(\mathbf{r})] + \frac{e}{2} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) [n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})] + \sum_{a,b} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' W_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [n_a(\mathbf{r}) - n_a(\mathbf{r}')][n_b(\mathbf{r}) - n_b(\mathbf{r}')], \quad (4.1)$$

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. Функции W_{ab} могут быть найдены из сравнения функционала (4.1) 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 компонент однородного металла:

$$W_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{4} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \left[\chi^{-1}(\mathbf{k})_{ab} + \frac{4\pi Z_a Z_b e^2}{k^2} \right], \quad (4.2)$$

где матрица $[\chi^{-1}(\mathbf{k})]_{ab}$ представляет собой фурье-компоненту корреляционной функции плотностей в двухкомпонентной электрон – ионной 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 $\mathbf{r} + \mathbf{r}'$ вследствие неоднородных концентраций $n_a(\mathbf{r})$. Проведем теперь в (4.1) градиентное разложение в духе Хоэнберга и Кона [53], предполагая малость градиентов плотности по

отношению к другим обратным размерам в системе. Перейдем в (4.1) 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 (4.1). 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 (4.1) в виде

$$-\frac{1}{2} \sum_{a,b} \int d\mathbf{R} f_{ab} [n_a(\mathbf{R}), n_b(\mathbf{R})] \nabla n_a(\mathbf{R}) \nabla n_b(\mathbf{R}), \quad (4.3)$$

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 [364] показано, что малость электрон-ионного псевдопотенциала позволяет использовать приближение для поляризационного оператора $\Pi_{ei}(k, w) = 0$. Это дает выражения:

$$f_{ee} = -\frac{\Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)}, \quad f_{ei} = -\phi'_c(0),$$

$$f_{ii} = \frac{S'_{ii}(0)}{n_i^2 \chi_T S_{ii}(0)} + 2Z\phi'_c(0) - Z^2 f_{ee} - \frac{1}{4\pi e^2} \left[\phi_c(0) - \frac{Z}{\Pi_{ee}(0)} \right]^2, \quad (4.4)$$

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

$$S_{ii}(0) = n_i k_B T \chi_T, \quad (4.5)$$

χ_T – изотермическая сжимаемость, ϕ_c – короткодействующая (некулоновская) часть псевдопотенциала

$$v_{ei} = -\frac{4\pi Z e^2}{k^2} + \phi_c. \quad (4.6)$$

Окончательное выражение для функционала F с учетом градиентных поправок имеет вид

$$f(n_e, n_i) + \frac{e}{2} \phi [n_e - Zn_i] + \frac{1}{2} |\nabla n_e|^2 \frac{\Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)} + \phi'_c(0) \nabla n_e \nabla n_i + \frac{1}{2} |\nabla n_i|^2 \times \\ \times \left[-\frac{k_B T S'_{ii}(0)}{n_i S_{ii}(0)^2} + \frac{1}{4\pi e^2} \left(\phi_c(0) - \frac{Z}{\Pi_{ee}(0)} \right)^2 - 2Z\phi'_c(0) - \frac{Z^2 \Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)} \right]. \quad (4.7)$$

Можно заметить, что двухкомпонентный функционал свободной энергии содержит квадраты электронных, ионных градиентов, а также их произведение. Поэтому электронное распределение концентрации зависит от ионного и наоборот, что требует их самосогласованного определения. Этот градиентный ряд может быть использован для вычислений характеристик жидких кластеров.

4.3. 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, работы выхода электронов и ионов, теплота испарения сами начинают зависеть от размера кластеров. Свободная энергия единицы сферической границы радиуса R (кривизны C) раздела двух фаз может быть представлена в асимптотическом виде

$$\gamma = \gamma_0 \pm \gamma_1/R \equiv \gamma_0(1 + \delta_\gamma C), \quad C = \pm 1/R, \quad (4.8)$$

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, [22, 38, 365–380]). Разнообразие подходов и методов пока не привело к единству взглядов даже на качественный характер такой зависимости.

Опытные данные по нуклеации в простых жидкостях свидетельствуют о том, 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 [379].

Компьютерные эксперименты по моделированию капелек жидкости ($R \simeq 20a_0$) в паре свидетельствуют о понижении поверхностного натяжения с уменьшением радиуса поверхности положительной кривизны.

Р.С. Толмен, Дж.Г. Кирквуд и Ф.П. Бафф [365–367] в рамках метода разделяющих поверхностей Гиббса сформулировали наглядное определение δ_γ как расстояния между поверхностью “натяжения” Гиббса радиуса R_G и эквимолекулярной поверхностью радиуса R . Данная зависимость может быть определена лишь в рамках микроскопической теории (см., например, работу [368]). Статистический расчет Кирквуда–Баффа дает $\delta_\gamma C < 0$, что означает понижение 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 [379] для пузырька в перегретой жидкости ($C = -1/R$) показали, что величина δ_γ слабо зависит от температуры и положительна по величине, то есть эквимолекулярная поверхность располагается ближе к жидкости, чем поверхность натяжения. Это противоречит данным [369, 373] полученным в рамках модели Кирквуда–Баффа и метода молекулярной динамики. В то же время результаты модели Ван-дер-Ваальса согласуются со строгой моделью проникаемых сфер [373] и с результатами разложения Ландау, полученными Фишером и Вортисом [99].

Попытка добиться “нужного” знака сделана в работе [381], где исследовались кристаллические кластеры аргона “почти сферической” формы. В приближении ближайших соседей для сферической частицы вычислена полная поверхностная энергия, а затем δ_γ . Характерно, что “реальный” плотноупакованный кластер – это не сфера, а многогранник. В этом случае, за эквимолекулярную поверхность предложено принять радиус сферической поверхности *описанной* вокруг многогранника. Этот радиус больше прежнего примерно на величину среднего расстояния между атомами r_0 , то есть вводится перенормированная величина $\delta'_\gamma \approx \delta_\gamma - 2r_0 < 0$. В [382] этот прием рекомендуется для расчетов удельной поверхностной энергии и давления Лапласа в твердых кластерах.

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 [38, 371, 372] из анализа скорости испарения микрокапелек, напыленных на углеродную подложку, найдена величина $\delta_\gamma = -11,4, -10,4$ для Pb и Au, соответственно. Микроскопическая модель в [372], основанная на традиционном для физики твердого тела подходе, а именно, на плотности электронных состояний, может считаться только оценочной, так как игнорирует роль ионной подсистемы. Л.М. Щербаков и В.М. Самсонов [378] исследовали размерную зависимость угла смачивания ультрадисперсных капелек свинца на углеродной подложке, получив значение $\delta_\gamma = -2,5 a_0$. Этот результат подтверждает выводы термодинамики [369, 373] о наличии отрицательной по знаку размерной поправки к поверхностному натяжению плоской поверхности, тем самым указывая на существование общего характера зависимости $\gamma(R)$ у микрокипических капелек простой жидкости с короткодействующими силами взаимодействия между атомами, и у металлических кластеров (кулоновских систем).

В [95] методом Кона-Шема заметная размерной зависимости $\sigma(R)$ у твердых кластеров натрия не выявлено. В работе [374] 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 [383] величина $\delta_\gamma < 0$ “выделена” из энергии образования вакансии ($C = -1/r_0$). Оказалось возможным, используя эти величины δ_γ , получить неплохие значения для энергии сублимации атома ($C = +1/r_0$). Этот результат был тестирован [85] двумя способами: численным решением уравнения Эйлера-Лагранжа для электронов и методом Кона-Шема. В результате найдено $\delta_\gamma = 1,76$ и $2,76 a_0$ для Na и Cs, соответственно. Авторы пришли к выводу, что $\delta_\gamma > 0$ для металлических кластеров.

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 [384–392]. В двухкомпонентной модели жидкого металла в [384] 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 размерной поправки к поверхностному натяжению.

4.4. 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

$$\delta\Omega_V \equiv \delta \int d\mathbf{r} \omega[n_e, n_i] \equiv \delta [F - \mu_e N_e - \mu_i N_i] = 0, \quad (4.9)$$

при условии сохранения полного числа электронов N_e и ионов N_i . В общем случае функционал описывает состояние всей системы, то есть 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 $V = V_{liq} + V_{vap}$.

В градиентной части функционала (4.3), чтобы устранить коэффициент $1/2$, возникающий из-за повторяющихся индексов, введем для удобства $\tilde{f}_{ab} \equiv -f_{ab}/2$. Уравнения Эйлера-Лагранжа для обеих компонент следуют из условия (4.9) и имеют вид

$$\begin{aligned} \mu_c = \pm Z_c e \phi(r) + \frac{\partial f}{\partial n_c} + \sum_{a,b} \left(\frac{\partial \tilde{f}_{ab}}{\partial n_c} - 2 \frac{\partial \tilde{f}_{cb}}{\partial n_a} \right) \nabla n_a \nabla n_b - \\ - \sum_b 2 \tilde{f}_{cb} \left(\nabla^2 n_b + \frac{2}{r} \nabla n_b \right). \end{aligned} \quad (4.10)$$

Аналогично тому, как это сделано 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 является 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 $R_e = R_i = R$, то есть электронная и ионная “эквимолекулярные” поверхности совпадают.

Используя разложения (1.60), для $k = 0$ и 1, получим уравнения:

$$\mu_{c0} = \pm Z_c e \phi_0(x) + \frac{\partial f_0}{\partial n_{c0}} + \sum_{a,b} \left(\frac{\partial \tilde{f}_{ab0}}{\partial n_{c0}} - 2 \frac{\partial \tilde{f}_{cb0}}{\partial n_{a0}} \right) \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} - \sum_b 2 \tilde{f}_{cb0} \nabla^2 n_{b0}, \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \mu_{c1} = & \pm Z_c e \phi_1(x) + \sum_b \frac{\partial^2 f_0}{\partial n_{c0} \partial n_{b0}} n_{b1} + 2 \tilde{f}_{cb0} (2 \nabla n_{b0} + \nabla^2 n_{b0}) + \\ & + \sum_{a,b} \left(\frac{\partial \tilde{f}_{ab0}}{\partial n_{c0}} - \frac{\partial \tilde{f}_{cb0}}{\partial n_{a0}} \right) (\nabla n_{a1} \nabla n_{b0} - \nabla n_{a0} \nabla n_{b1}) - 2 \frac{\partial \tilde{f}_{cb0}}{\partial n_{a0}} n_{a1} \nabla^2 n_{b0} + \\ & + \sum_{a,b,d} \left(\frac{\partial^2 \tilde{f}_{ab0}}{\partial n_{c0} \partial n_{d0}} - 2 \frac{\partial^2 \tilde{f}_{cb0}}{\partial n_{c0} \partial n_{d0}} \right) n_{d1} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Индексы a, b, c, d принимают значения e и i , знак (+) в (4.11) и (4.12) соответствует $c = e$ (электронам) $Z_e \equiv 1$, а (-) $c = i$ (ионам) $Z_i \equiv Z$. Отметим также, что все коэффициенты, входящие в уравнения (4.11), (4.12) зависят только от $n_{a0}(r)$, а уравнения (4.11) совпадают 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 (4.11), (4.12) 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:

$$\gamma = \frac{1}{R^2} \int_0^\infty dr r^2 \left[f + \sum_{a,b} \tilde{f}_{ab} \nabla n_a \nabla n_b + \frac{e^2}{2} \phi [n_e - Z n_i] - \bar{f} \theta (R - r) \right] \equiv F^S / A. \quad (4.13)$$

Основной вклад при интегрировании в (4.13) дает область вблизи поверхности. Поэтому можно сделать привычную замену переменных.

Для преобразований в (4.13) запишем выражение аналогичное (1.107):

$$\nabla \left[f_0 - \sum_{a,b} \tilde{f}_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} - \sum_c \mu_{c0} n_{c0} + e \phi_0 (n_{e0} - Z n_{i0}) + \frac{1}{8\pi} (\nabla e \phi_0)^2 \right] = 0. \quad (4.14)$$

Уравнение (4.14) – это микроскопический аналог условия гидростатического равновесия $\nabla \hat{P}(r) = 0$. В плоском случае

$$\nabla P_{N0}(x) = 0, \quad (4.15)$$

а для изотропной системы тензор давления выражен в виде

$$\hat{P}(r) = \begin{pmatrix} P_N(\mathbf{r}) & 0 & 0 \\ 0 & P_T(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & 0 & P_T(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (4.16)$$

где одна из осей системы координат (x) 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 (4.11) следуют точные выражения:

$$\bar{\mu}_{e0} = +e\bar{\phi}_0 + \bar{f}'_{(e)}, \quad (4.17)$$

$$\bar{\mu}_{i0} = -Ze\bar{\phi}_0 + \bar{f}'_{(i)}, \quad (4.18)$$

$$\bar{\mu}_{e0} + \frac{1}{Z} \bar{\mu}_{i0} = \bar{f}_0 / \bar{n}_{e0}. \quad (4.19)$$

Здесь “штрих” означает производную по соответствующей концентрации.

Далее необходимо проинтегрировать (4.14) в пределах $-\infty \dots x$. Используя уравнение Пуассона, после преобразований получим

$$f_0(x) = \bar{f}_0 + \sum_{a,b} \tilde{f}_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} + \sum_c \mu_{c0} (n_{c0} - \bar{n}_{c0}) - e\phi_0 (n_{e0} - Zn_{i0}) - (\nabla\phi_0)^2 / 8\pi, \quad (4.20)$$

где $\bar{f}_0 \equiv f(\bar{n}_{e0}, \bar{n}_{i0}, r_c)$ – объемная плотность свободной энергии однородной двухкомпонентной плазмы металла.

Теперь из (4.13) можно выделить выражения:

$$\gamma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[f_0 + \sum_{a,b} \tilde{f}_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} + \frac{e}{2} \phi_0 (n_{e0} - Zn_{i0}) - \bar{f}_0 \theta(-x) \right], \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \gamma_1 = & 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x \left[f_0 + \sum_{a,b} \tilde{f}_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} + \frac{e}{2} \phi_0 [n_{e0} - Zn_{i0}] - \bar{f}_0 \theta(-x) \right] + \\ & + \sum_c \int_{-\infty}^{\infty} dx \mu_{c0}(x) n_{c1}(x) + \frac{e}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx [\phi_1(n_{e0} - Zn_{i0}) - \phi_0(n_{e1} - Zn_{i1})]. \end{aligned} \quad (4.22)$$

При записи (4.22) использованы уравнения (4.11). Выражения (4.21) и (4.22) могут быть значительно упрощены. Подставим (4.20) в (4.21), учитывая (4.19), получим

$$\gamma_0 = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\sum_{a,b} \tilde{f}_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} - \frac{1}{8\pi} (\nabla\phi_0)^2 \right] \equiv 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx (f_g - f_q). \quad (4.23)$$

где γ_0 выражена через свою градиентную и электростатическую составляющие. Это выражение совпадает с аналогичным для однокомпонентной классической кулоновской системы [393–395] (растворы солей или электролиты) и согласуется с теорией Ван-дер-Ваальса для простых жидкостей [370]. Для металла в модели НСЖ эту формулу впервые получил А.Г. Самойлович [396].

При преобразовании γ_1 поступим следующим образом. Интегрированием по частям последний интеграл в (4.22) с помощью (1.62) и (1.63) преобразуется к виду $\bar{\phi}_0^2/8\pi$. Далее подставим (4.20) в первый интеграл (4.22), а затем прибавим и вычтем в этом же подинтегральном выражении $\mu_{e0}n_{e0}\theta(-x)$. Тогда слагаемые, содержащие μ_{e0} , выпадают по условию (1.71), а члены, содержащие \bar{f}_0 , – по (4.19). Далее уравнения (1.62) и (1.63) позволяют преобразовать следующий интеграл:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dx x \left[e\phi_0(n_{e0} - Zn_{i0}) + \frac{1}{4\pi}(\nabla\phi_0)^2 \right] = \\ & = -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx x [\nabla(\phi_0\nabla\phi_0) - 2(\nabla\phi_0)^2] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx x(\nabla\phi_0)^2 - \frac{1}{8\pi}\bar{\phi}_0^2. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Подстановкой (4.24) в (4.22) получим

$$\gamma_1 = 4 \int_{-\infty}^{\infty} dx x \left[\sum_{a,b} \tilde{f}_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} - \frac{1}{8\pi}(\nabla\phi_0)^2 \right] \equiv 4 \int_{-\infty}^{\infty} dx x (f_g - f_q). \quad (4.25)$$

В такой записи поправка γ_1/R может быть вычислена в результате решения задачи для плоской поверхности [390, 392].

Запишем необходимые выражения для размерной зависимости потенциала ионизации кластера. При $x = -\infty$ из (4.12) следует

$$\bar{\mu}_{e1} = +e\bar{\phi}_1 + \bar{n}_{e1}\bar{f}''_{(ee)} + \bar{n}_{i1}\bar{f}''_{(ei)}, \quad (4.26)$$

$$\bar{\mu}_{i1} = -Ze\bar{\phi}_1 + \bar{n}_{i1}\bar{f}''_{(ii)} + \bar{n}_{e1}\bar{f}''_{(ei)}, \quad (4.27)$$

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

$$B_0 = \bar{n}_{e0}^2 \left(\bar{f}''_{(ee)} + \frac{2}{Z}\bar{f}''_{(ei)} + \frac{1}{Z^2}\bar{f}''_{(ii)} \right). \quad (4.28)$$

Далее введем среднее (1.86). Следствием условия механического равновесия $\langle\mu_a\rangle = \bar{\mu}_a$ является правило сумм:

$$\langle\mu_{e1}\rangle + \frac{1}{Z}\langle\mu_{i1}\rangle = \frac{2\gamma_0}{\bar{n}_{e0}}. \quad (4.29)$$

При выводе (4.29) использовано выражение (4.23) для плоского случая. Соотношение (4.29), в частности, определяет размерную поправку к теплоте испарения при не слишком высоких температурах

$$q(R) = q_0 - (\langle \mu_{e1} \rangle + \langle \mu_{i1} \rangle) \frac{1}{R}. \quad (4.30)$$

В соответствии с циклом Борна, как это уже использовалось в (3.55), для определения “работы выхода” атома необходимо извлечь из металла электрон и ион по-отдельности, а затем “объединить” их в атом. Так как наиболее выгоден выход однозарядного иона, то $q(R) = W_e(R) + W_i(R) - \text{IP}$, где, 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

$$q = (\mu + TS)_{\text{vap}} - (\mu + TS)_{\text{liq}}, \quad (4.31)$$

где присутствуют химический потенциал и энтропия пара и жидкости в расчете на один атом. Считая пар идеальным одноатомным газом, следует записать

$$(\mu + TS)_{\text{vap}} = C_P T - \text{IP}, \quad (4.32)$$

где C_P – теплоемкость при постоянном давлении, $C_P = \frac{5}{2}k_B$. Теплоту испарения атома с плоской поверхности и первую поправку на кривизну запишем в виде

$$q_0 = -\frac{\bar{f}_0}{\bar{n}_0} - \text{IP} - TS_{\text{liq}} + \frac{5}{2}k_B T, \quad \frac{q_1}{R} = -\frac{2\gamma_0}{\bar{n}_{e0}R}. \quad (4.33)$$

Выражение (4.33) 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 [397]). 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 величины q_1/R хорошо согласуются с экспериментом [398].

Складывая (4.26) и (4.27) и сравнивая полученную сумму с (4.29), учитывая определение (4.28), получим строгий результат:

$$\bar{n}_{e1} = Z\bar{n}_{i1} = \bar{n}_{e0} \frac{2\gamma_0}{B_0}, \quad (4.34)$$

который означает, что концентрации компонент $\bar{n}_a = \bar{n}_{a0} + \bar{n}_{a1}/R$ в центре кластера увеличиваются (как следствие механического равновесия поверхности положительной кривизны). Далее, используя уравнения (4.26), (4.27), (4.29) и (4.34), а также условие $\langle \mu_{a1} \rangle = \bar{\mu}_{a1}$, получим (для одновалентного металла)

$$\mu_{e1} = \frac{\gamma_0}{\bar{n}_0} + \left[\bar{\phi}_1 - \frac{\bar{n}_0 (\bar{f}''_{(ee)} - \bar{f}''_{(ii)})}{\bar{B}_0} \right], \quad (4.35)$$

$$\mu_{i1} = \frac{\gamma_0}{\bar{n}_0} + \left[-\bar{\phi}_1 + \frac{\bar{n}_0 (\bar{f}''_{(ee)} - \bar{f}''_{(ii)})}{\bar{B}_0} \right]. \quad (4.36)$$

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 (2.51)

$$\mu_{a1} = \mu_{a1}^{\text{rig}} + \delta\mu_{a1}, \quad \bar{\phi}_1 = \bar{\phi}_1^{\text{rig}} + \delta\bar{\phi}_1,$$

первый член которых соответствует жесткому кластеру. Тогда правило сумм (4.29) распадается на два:

$$\mu_{e1}^{\text{rig}} + \mu_{i1}^{\text{rig}} = 0, \quad \delta\mu_{e1} + \delta\mu_{i1} = \frac{2\gamma_0}{\bar{n}_{e0}}. \quad (4.37)$$

Развиваемая идея самосжатия кластеров позволяет дать интерпретацию экспериментов по ионизации кластеров простых металлов (см.рис. 2.7 и комментарии после (2.52)). Теперь, определив величину $\bar{\phi}_1$, а затем $\delta\mu_{e1}$, получим аддитивный вклад к μ_{e1}^{rig} .

По аналогии с (2.57), выражения (4.35) и (4.36) удобно переписать в виде

$$\delta\mu_{e1} \simeq \frac{2\gamma_0}{\bar{n}_0} \left[1 - \frac{\bar{n}_0^2 (\bar{f}''_{(ii)} + \bar{f}''_{(ei)} - e\bar{\phi}'_0)}{\bar{B}_0} \right], \quad (4.38)$$

$$\delta\mu_{i1} \simeq \frac{2\gamma_0}{\bar{n}_0} \left[1 - \frac{\bar{n}_0^2 \left(\bar{f}''_{(ee)} + \bar{f}''_{(ei)} + e\bar{\phi}'_0 \right)}{\bar{B}_0} \right]. \quad (4.39)$$

Так как поправка $2\gamma_0/\bar{n}_0 R$ является суммой поправок в W_{e0} и W_{i0} (см. обсуждение после (4.33)), поэтому вторые слагаемые в квадратных скобках в (4.38) и (4.39) имеют правильный (отрицательный) знак. Правило сумм (4.37) используется для контроля точности вычислений.

Однако результаты, относящиеся к самосжатию, нуждаются в обосновании с точки зрения наличия избыточного давления на поверхности положительной кривизны. Так как используется приближение низких температур, то давление пара пренебрежимо мало и нормальная компонента тензора давления равна нулю. Можно показать, что избыточное давление осуществляется тангенциальными компонентами давления, которые определяют поверхностное натяжение и напряжение.

4.5. Механический аналог поверхностного натяжения

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 :

$$P_{\text{liq}} - P_{\text{vap}} = w - \sum_c \mu_c n_c. \quad (4.40)$$

Раскладывая уравнение (4.40) в ряд по степеням $1/R$, можно привести его к виду

$$P_{\text{liq}} - P_{\text{vap}} = \frac{2\gamma(R)}{R}. \quad (4.41)$$

Детальное изложение этой процедуры в двухкомпонентной модели связано с чрезвычайно громоздкими преобразованиями. Поэтому с методической точки зрения удобно проводить дальнейший анализ в более упрощенной записи, а именно в модели желе для одновалентного металла. Поэтому к уравнениям (1.62), (1.63), (1.80), (1.82) потребуются дополнительные уравнения:

$$\mu_{e2} = +e\phi_2(x) + n_{e1}^2 \frac{\partial^3 f_0}{\partial n_{e0}^3} + n_{e2} \frac{\partial^2 f_0}{\partial n_{e0}^2} + \text{градиентные члены}, \quad (4.42)$$

$$\mu_{i2} = -e\phi_2(x), \quad (4.43)$$

$$\nabla^2\phi_2(x) + 2\nabla\phi_1(x) - 2x\nabla\phi_0(x) = -4\pi e[n_{e2}(x) - n_{i2}(x)], \quad (4.44)$$

а также (4.29) и в пределе $x = -\infty$ уравнение (4.42) (градиентные члены зануляются). Имеем:

$$\bar{\mu}_{e1} + \bar{\mu}_{i1} = \bar{n}_{e1} \frac{\partial^2 f_0}{\partial n_{e0}^2} \equiv \langle \mu_{e1} \rangle + \langle \mu_{i1} \rangle = \frac{2\gamma_0}{\bar{n}_0}, \quad (4.45)$$

$$\bar{\mu}_{e2} + \bar{\mu}_{i2} = \bar{n}_{e1}^2 \frac{\partial^3 \bar{f}_0}{\partial \bar{n}_{e0}^3} + \bar{n}_{e2} \frac{\partial^2 \bar{f}_0}{\partial \bar{n}_{e0}^2}. \quad (4.46)$$

Уравнения (4.45), (4.46) позволяют представить (4.40) в виде:

$$P_{\text{liq}} - P_{\text{vap}} = \frac{(\mu_{e1} + \mu_{i1})\bar{n}_0}{R} \left[1 + \frac{1}{R} \left(\frac{\mu_{e2} + \mu_{i2}}{\mu_{e1} + \mu_{i1}} + \frac{\mu_{e1} + \mu_{i1}}{2B_0} \right) \right]. \quad (4.47)$$

В уравнении (4.47) нуждается в преобразовании член, содержащий μ_2 . Для этого умножим (4.42) на ∇n_{e0} , а (4.43) - на ∇n_{i0} , сложим эти уравнения, а затем поступим с ними точно также, как и с (4.11) при выводе точного соотношения (4.19). После громоздких преобразований получим

$$\begin{aligned} & (\langle \mu_{e2} \rangle + \langle \mu_{i2} \rangle) \bar{n}_{e2} = \\ & = 4 \int_{-\infty}^{\infty} dx x [f_{e0}(\nabla n_{e0})^2 - (\nabla\phi_0)^2/8\pi] - \frac{(\bar{\mu}_{e1} + \bar{\mu}_{i1})^2}{2B_0}. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Окончательно, подставив (4.48) в (4.47), получим аналог уравнения Лапласа

$$P_{\text{liq}} - P_{\text{vap}} = \frac{2\gamma_0}{R} \left(1 + \frac{\gamma_1}{\gamma_0} \frac{1}{R} \right). \quad (4.49)$$

Формулам (4.23) и (4.25) можно придать весьма наглядный “механический” вид в терминах тензора натяжений или давлений [393]

$$-\hat{P} = w_{\text{nq}} \hat{1} - 2f_{ab} \nabla n_a \nabla n_b + \hat{T}, \quad (4.50)$$

$$w_{\text{nq}} = w - e\phi(n_e - n_i), \quad \hat{T} = \frac{1}{4\pi} \left[\nabla\phi \nabla\phi - \frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 \hat{1} \right],$$

где w_{nq} - некулоновская часть w , $\hat{1}$ - единичный тензор, \hat{T} - максвелловский тензор натяжений, записанный в отсутствие внешнего

поля. При наличии внешнего электрического поля \widehat{T} отвечает также за эффекты поляризации. В терминах (4.50)

$$\gamma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dx [P_{N0}(x) - P_{T0}(x)], \quad (4.51)$$

$$\gamma_1 = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x [P_{N0}(x) - P_{T0}(x)], \quad (4.52)$$

где P_{N0} и P_{T0} – компоненты тензора давления (4.16) на плоской поверхности,

$$\begin{aligned} -P_{N0}(x) &= w_{nq0} - 2f_{ab0} \nabla n_{a0} \nabla n_{b0} + \frac{1}{8\pi} (\nabla \phi_0)^2, \\ -P_{T0}(x) &= w_{nq0} - \frac{1}{8\pi} (\nabla \phi_0)^2. \end{aligned} \quad (4.53)$$

При низких температурах можно принять $P_{N0} = 0$. Далее, если “выключить” кулоновское взаимодействие в (4.53) то выражения (4.51) и (4.52) совпадут с соответствующими результатами Баффа для капелек простой жидкости [399].

Выражения (4.23), (4.25) и (4.49) позволяют получить микроскопическую запись Толмена–Кирквуда–Баффа “глубины погружения” x_G поверхности натяжений в жидкую фазу

$$\begin{aligned} \gamma(R) &= \gamma_0 \left(1 + \frac{\gamma_1}{\gamma_0 R} \right) \equiv \gamma_0 \left(1 + \frac{2x_G}{R} \right), \\ x_G &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x (f_g - f_q)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx (f_g - f_q)}. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Выражение (4.54) обобщает аналогичный результат Фишера и Вортиса [99] для капелек простых жидкостей на конечные 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.

4.6. 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 межйонного, 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 $N_e = ZN_i$

$$\widehat{Z} = \text{Sp} \left(e^{-H/k_B T} \right), \quad (4.55)$$

где H – гамильтониан системы,

$$H = H_{ee} + H_{ii} + H_{ei},$$

можно вычислить свободную энергию металла

$$F = -k_B T \ln \widehat{Z},$$

а затем и удельную свободную энергию поверхности γ . Напомним, что $\gamma = \sigma - TS_s$, где S_s – поверхностная энтропия.

В адиабатическом приближении, предполагая малость электрон-ионного взаимодействия, имеем $F = F_i + F_e$,

$$F_i = -k_B T \ln \text{Sp}_i \left(e^{-H_{ii}/k_B T} \right), \quad F_e = -k_B T \ln \text{Sp}_e \left(e^{-(H_{ee}+H_{ei})/k_B T} \right),$$

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 [363], в которой под однокомпонентной моделью подразумевается система классических ионов, погруженных в электронное желе).

Основы известных схем расчетов термодинамических характеристик жидких металлов [9] восходит к работам Эванса с сотрудниками, в которых вычислялось поверхностное натяжение простых жидкостей. Первый из способов расчета базируется на методе коррелятивных функций, а второй – на варианте метода функционала плотности Эбнера и Саама для простых классических жидкостей.

Для последовательного описания электрон–ионного 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. 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.

Квазигомогенная часть функционала свободной энергии G может быть рассчитана в рамках теории Н.В. Ашкрофта и Д. Страуда [51, 52], учитывающей первые три члена разложения по слабому электрон–ионному взаимодействию, описываемому псевдопотенциалом v_{ei} :

$$G = E_{\text{нq}} + E_{\text{M}} + E_0 + E_{\text{BS}} + \frac{3}{2}k_{\text{B}}TN_i - TS. \quad (4.56)$$

В (4.56) $E_{\text{нq}}$ – “некулоновская” часть энергии электронного газа, учитывающая кинетическую энергию электронного газа, обмен и корреляцию между электронами в приближении Пайнса-Нозьера (квазигомогенная часть модели желе (1.10), (1.11), (2.7)), E_{M} – энергия Маделунга, учитывающая взаимодействие между ионами:

$$E_{\text{M}} = -3Z^{5/3}e^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \int d\mathbf{r} n_i^{4/3} \eta^{2/3} \frac{1 - \eta/5 + \eta^2/10}{1 + 2\eta}. \quad (4.57)$$

где η – параметр упаковки в модели твердых сфер. E_0 – энергия электрон–ионного взаимодействия в первом порядке теории возмущения по v_{ei} :

$$E_0 = 2\pi r_c^2 Z e^2 \int d\mathbf{r} n_i n_e, \quad (4.58)$$

где r_c – радиус ионного остова модельного электрон-ионного взаимодействия (псевдопотенциал Ашкрофта)

$$v_{ei}(k) = -\frac{4\pi Z e^2}{k^2} \cos(kr_c).$$

E_{BS} – энергия зонной структуры (band structure), учитывающая электрон-ионное взаимодействие во втором порядке теории возмущения:

$$E_{BS} = \frac{2e^2}{d} \int d\mathbf{r} n_i \int_0^\infty dy \cos\left(\frac{yr_c}{d}\right) \left(\frac{1}{\epsilon(n_e, y)} - 1\right) S_{HS}(\eta, y), \quad (4.59)$$

где d – диаметр твердой сердцевины иона, связанной с η соотношением

$$\eta(r) = \frac{\pi}{6} d^3 n_i(r), \quad (4.60)$$

$y = kd$, ϵ – диэлектрическая функция взаимодействующего электронного газа

$$\epsilon = 1 - \frac{4\pi e^2}{k^2} \Pi_{ee}(k). \quad (4.61)$$

$S_{HS}(\eta, k)$ – статический структурный фактор в модели твердых сфер (hard sphere):

$$S_{HS}(\eta, y) = [1 + 24\eta(M - Q)]^{-1},$$

$$M = [(A + 2C + 4D)y^2 - 24D] \frac{\sin y}{y^5}, \quad Q = \frac{H}{y^6},$$

$$H = [(A + C + D)y^4 - (2C + 12D)y^2 + 24D] \cos y + 2Cy^2 - 24D,$$

$$A = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad C = -\frac{3}{2}\eta \frac{(2 + \eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad D = A \frac{\eta}{2}.$$

Для $k = 0$

$$S_{HS}(\eta, 0) = \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2}, \quad (4.62)$$

$$S'_{HS}(\eta, 0) = \left(\frac{1 - \eta}{1 + 2\eta}\right)^2 \left(\frac{4\eta}{5} - \frac{11\eta^2}{20} + \frac{\eta^3}{5}\right). \quad (4.63)$$

В (4.56) предпоследнее слагаемое – кинетическая энергия ионов, а S – энтропия металла [362]:

$$S = S_{\text{ion}}^{\text{id}} + S_{\text{ion}}^{\text{ex}} + S_{\text{el}}, \quad (4.64)$$

где $S_{\text{ion}}^{\text{id}}$ – энтропия идеального газа ионов,

$$S_{\text{ion}}^{\text{id}} = \int d\mathbf{r} n_i \left[\ln \left(\frac{k_B T M_0}{2\pi} \right)^{3/2} - \ln n_i + \frac{5}{2} \right], \quad (4.65)$$

M_0 – масса иона, $S_{\text{ion}}^{\text{ex}}$ – энтропия жидкости в модели твердых сфер

$$S_{\text{ion}}^{\text{ex}} = \int d\mathbf{r} n_i \left[\frac{3}{2} \left(1 - \frac{1}{(1-\eta)^2} \right) + \ln(1-\eta) \right], \quad (4.66)$$

а S_{el} – энтропия идеального вырожденного электронного газа

$$T S_{\text{el}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n_e \left(\frac{\pi k_B T}{k_F} \right)^2, \quad (4.67)$$

В случае неоднородного металла в свободную энергию дают вклад электростатическая энергия E_q и градиентная поправка E_g :

$$F = G + E_q + E_g. \quad (4.68)$$

В соответствии с формулой (4.7) имеем выражение

$$E_q + E_g = \int d\mathbf{r} \left[\frac{e}{2} \phi (n_e - Z n_i) + \sum_{a,b} \tilde{f}_{ab} \nabla n_a \nabla n_e \right], \quad (4.69)$$

где функциональные коэффициенты \tilde{f}_{ab} 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 существенной. Обычно используют ту или иную аппроксимацию (см., например [9, 400]). Если через $\Pi_0(k)$ обозначить поляризационную функцию в приближении хаотических фаз, то используемое нами выражение для $\Pi_{ee}(k)$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Pi_{ee}(k) &= \frac{\Pi_0(k)}{1 + \frac{4\pi e^2}{k^2} G_c(k) \Pi_0(k)}, \\ G_c(k) &= -\frac{k^2}{4\pi e^2} \left(2 \frac{d\varepsilon_{xc}}{dn_e} + n_e \frac{d^2 \varepsilon_{xc}}{dn_e^2} + g(n) k^2 \right) \equiv A_1 k^2 + A_2 k^4, \\ \Pi_{ee}(0) &= \frac{\Pi_0(0)}{1 + 4\pi e^2 A_1 \Pi_0(0)}, \quad \frac{\Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)} = \frac{\Pi'_0(0)}{\Pi_0^2(0)} - 4\pi e^2 A_2, \end{aligned} \quad (4.70)$$

$$\Pi_0(k) = -\frac{mk_F}{\pi^2\hbar^2}f(k),$$

$$f(k) = \frac{1}{2} + \frac{1-p^2}{4p} \ln \left| \frac{1+p}{1-p} \right|, \quad p = \frac{k_F}{2k},$$

где ε_{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:

$$g(n) \approx r_s^4 \left(0.0216 + \frac{0.01302}{r_s} + \frac{0.0349}{r_s^2} \right), \quad \frac{4}{3}\pi r_s(r)n_e(r) \equiv 1,$$

записанный в атомных единицах [401]. 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 χ_T довольно слабо зависит от межэлектронных корреляций. Нахождение $G_c(k)$ является основной задачей теории взаимодействующего электронного газа. Значительная часть известных приближенных формул для $G_c(k)$ [68, 69, 400] может быть в действительности воспроизведена в рамках простого одночастичного самосогласованного приближения.

Окончательное выражение для подинтегрального выражения градиентной поправки E_g может быть представлено в виде

$$\frac{1}{2}|\nabla n_e|^2 \frac{\Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)} - \frac{\pi r_c^4 Z e^2}{6} \nabla n_e \nabla n_i - \frac{1}{2}|\nabla n_i|^2 \left[\frac{k_B T S'_{HS}(\eta, 0)}{n_i S_{HS}^2(\eta, 0)} + \right. \\ \left. + Z \frac{\Pi'_{ee}(0)}{\Pi_{ee}^2(0)} - \frac{4}{3}\pi r_c^4 (Ze)^2 - \frac{(Zr_c)^2}{\Pi_{ee}(0)} - \frac{Z^2}{4\pi e^2 \Pi_{ee}^2(0)} \right], \quad (4.71)$$

где для принятого аппроксимационного выражения $G_c(k)$ в атомных единицах

$$\frac{1}{\Pi_{ee}^2(0)} \simeq -\frac{3.19}{n_e^{1/3}} + \frac{0.329}{n_e^{2/3}} + \frac{0.0517}{n_e},$$

$$\frac{\Pi'_{ee}(0)}{\Pi^2_{ee}(0)} \simeq \frac{1}{36n_e} + \frac{0.0032}{n_e^{4/3}} + \frac{0.031}{n_e} + \frac{0.0134}{n_e^{2/3}}. \quad (4.72)$$

Приведенные выражения для квазиоднородной и неоднородной частей функционала F позволяют вычислить некоторые характеристики поверхности жидкого металлического кластера.

4.7. 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, предполагающее явную зависимость от $n_e(r)$ и $n_i(r)$ позволяет с успехом использовать прямой вариационный метод с простейшими однопараметрическими пробными функциями¹ [385]:

$$n_{i0}(x) = \bar{n}_{e0} \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \exp(x/M), & x < 0, \\ \frac{1}{2} \exp(-x/M), & x > 0, \end{cases} \quad (4.73)$$

$$n_{e0}(x) = \bar{n}_{e0} \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \exp(x/L), & x < 0, \\ \frac{1}{2} \exp(-x/L), & x > 0, \end{cases} \quad (4.74)$$

оптимальность которых устанавливается условием абсолютного минимума

$$\gamma(L, M, \dots) \rightarrow \min \quad (4.75)$$

при заданном значении \bar{n}_{e0} . Для этих пробных функций электростатический потенциал получается подстановкой (4.74) в (1.62) и последующим интегрированием:

$$\begin{aligned} \phi_0(x) &= -4\pi\bar{n}_{e0} \times \\ &\times \begin{cases} L^2 - M^2 - \frac{1}{2} [L^2 \exp(x/L) - M^2 \exp(x/M)], & x < 0, \\ \frac{1}{2} [L^2 \exp(-x/L) - M^2 \exp(-x/M)], & x > 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (4.76)$$

Аналогично для хартриевского вклада в поверхностную энергию имеем

$$\gamma_q = \frac{1}{2} \pi \bar{n}_{e0}^2 (L^3 - M^3). \quad (4.77)$$

¹Дальнейшие записи относятся к одновалентным металлам

Значения плотности металла на линии сосуществования фаз \bar{n}_0 были взяты из [402, 403]. Диаметр твердых сфер при каждой температуре определялся с помощью уравнений (4.5), (4.60) и (4.62) с $n_{i0} = \bar{n}_{e0}/Z$ и экспериментальными значениями изотермической сжимаемости, заимствованными у Ю.С. Трелина [403] (табл. 4.1). Зависимость χ_T от пространственной координаты определялась уравнением (4.60) и (4.62).

Обычно в расчетах поверхностного натяжения [359, 362–364, 404–408], 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 [385], эти значения r_c не дают удовлетворительную температурную зависимость $\gamma_0(T)$, хотя и хорошо описывают процессы вблизи точки плавления. Используемые ниже значения r_c находились иным путем, из условия

$$\left. \frac{\partial}{\partial \bar{n}_0} \left(\frac{\bar{f}_0}{\bar{n}_0} \right) \right|_{\bar{n}_0 = \bar{n}_{\text{expt}}(T)} = 0, \quad (4.78)$$

которое является следствием (4.19). Условие (4.78) соответствует равенству нулю давления в жидкости. Как и следовало ожидать, r_c слабо (примерно на 5%) меняется с температурой в интервале $T = (T_m, 1000 \text{ К})$. Поэтому в вычислениях использовались независимые от температуры значения $r_c = 1,900, 2,620, 2,959, 3,215 a_0$ для Na, K, Rb, Cs, соответственно. Вначале по (4.33) вычисляется теплота испарения $q_0(T)$. Удовлетворительное согласие теории с экспериментом [402] на рис. 4.1 подтверждает правильность построения функционала.

Трудность вычисления варьируемых параметров L, M заключается в том, что 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 $\gamma_1, \phi_0, \phi_1, \mu_0, \mu_1$, значительно более чувствительные к выбору L и M , нежели γ_0 . L и M , не могут быть точно рассчитаны вследствие наличия быстро осциллирующей функции в E_{BS} .

В работах [359, 363, 364, 404–408], где вычислялось только γ_0 , этому вопросу не уделялось должного внимания. Значительное увеличение точности вычислений L и M достигается с помощью одновременного анализа уравнений (4.75) и соотношения (4.23),

Таблица 4.1. Эмпирические значения $r_s/S_{iz}(0)$ для жидких щелочных металлов [402, 403]. ($\bar{n}_{i0}k_B T \chi_T = S_{iz}(0) \rightarrow S_{HS}(\eta, 0)$, χ_T – изотермическая сжимаемость жидкого металла, r_s даны в боровских радиусах)

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	3,44490/0,0949				
1150	3,4620/0,1019				

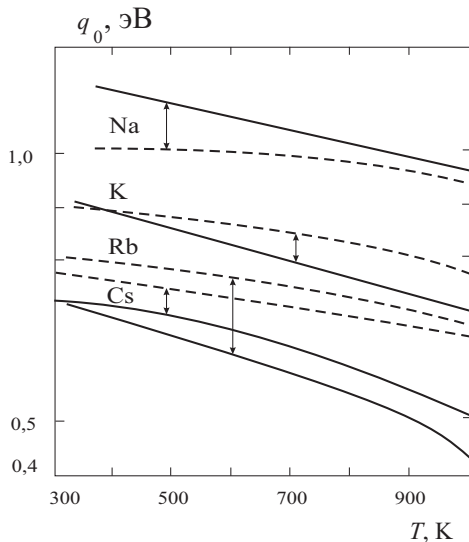


Рис. 4.1. Температурная зависимость теплоты испарения: сплошная линия – расчет [389], штриховая линия – эксперимент [402]

так как последнее оказалось более чувствительным к правильному выбору этих параметров. На рис. 4.2 представлены расчетные $\gamma_0(T)$ и экспериментальные для поверхностного натяжения температурные зависимости $\tau_0(T)$.

Экспериментальные зависимости поверхностного натяжения $\tau_0(T)$ хорошо аппроксимируются формулой (табл. 4.2)

$$\tau_0[\text{эрг/см}^2] = A - B(T[\text{K}] - C).$$

Удельная поверхностная энергия и удельная свободная поверхностная энергия при $T = 0$ равны друг другу², так как

$$\sigma = \gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}.$$

²Обычно предполагается, что поверхностное натяжение (стресс) незначительно отличается от удельной свободной энергии. Однако в гл. 3 определено численное различие этих двух величин для твердых металлических поверхностей. Для жидких поверхностей эта разница не рассчитывалась.

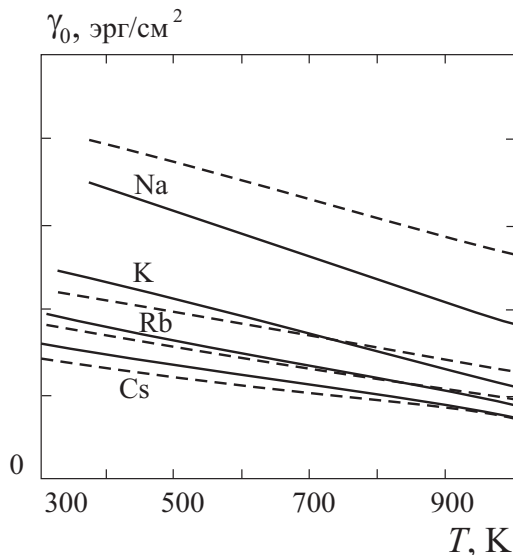


Рис. 4.2. Расчетные температурные зависимости $\gamma_0(T)$ [385] - сплошные линии, экспериментальные зависимости для поверхностного натяжения $\tau_0(T)$ [80] - штриховые линии

Таблица 4.2. Коэффициенты линейной аппроксимации эмпирической зависимости $\tau_0(T)$ для жидких щелочных металлов [80].

Металл	T_{\max} [К]	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

Детальный анализ указывает на то, что при расчете поверхностных свойств необходимо значительно увеличить точность вычислений положения минимума $\gamma_0(L, M)$ или использовать какое-либо из точных соотношений, чувствительных к выбору L и M , в частности, условие (4.23).

С повышением температуры сближаются значения E_0 и E_{BS} ,

являющиеся первыми членами разложения F по v_{ei} . Это требует более точного учета электрон-ионного взаимодействия при высоких температурах. С повышением 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} , было вычислено γ_0 для Na в более простой модели, соответствующей первому порядку разложения F по v_{ei} , то есть 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 (4.11). Однако такой путь нахождения химпотенциалов является последовательным только при нахождении профилей $n_{a0}(r)$ и μ_{a0} с помощью самих уравнений Эйлера-Лагранжа. При применении прямого вариационного метода базирующегося на нормированных пробных функциях, необходимо использовать общее определение химпотенциалов:

$$\mu_{a0} = \lim_{N_a \rightarrow \infty} (F_{N_a} - F_{N_a-1}) = \lim_{N_a \rightarrow \infty} \int dx \frac{\delta f}{\delta n_a} \frac{\partial n_a}{\partial N_a} \equiv \langle \mu_{a0}(x) \rangle. \quad (4.79)$$

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 (4.79) 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 (рис. 4.3). Учет этого обстоятельства позволяет избежать трудностей, 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 (4.79) для $W_{e0}(T)$ представлен на рис. 4.4.

В тройной точке полученные значения $W_{e0}(T)$ лежат на 30...40 % ниже значений, рекомендуемых в [79] на основании имеющихся экспериментальных данных для металлов в твердом состоянии

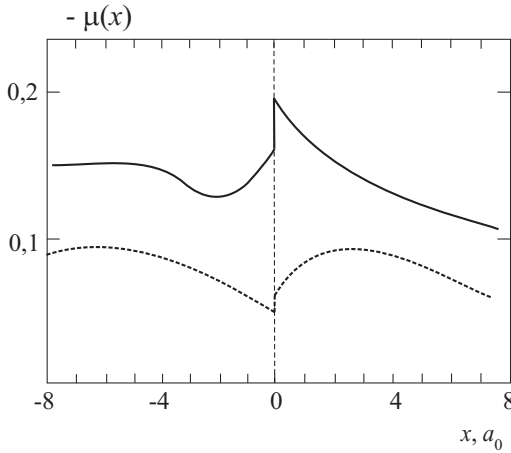


Рис. 4.3. Координатные зависимости $-\mu_{e,i}(x)$ (в а. е., $1\text{эВ}=3,675 \times 10^{-2}$ а.е.) для оптимальных функций (4.74) вблизи поверхности (Na, $T = T_m$). Верхняя и нижняя – для ионов и электронов, соответственно.

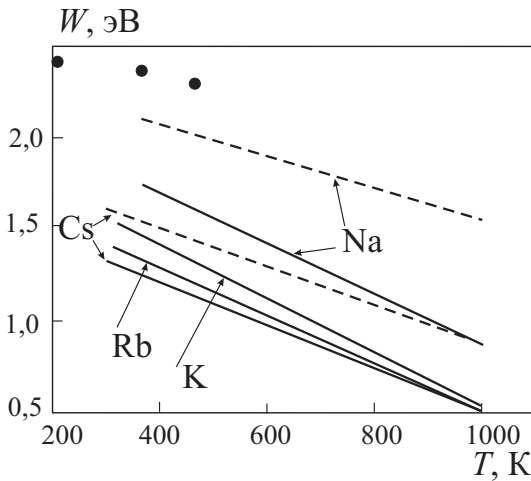


Рис. 4.4. Температурная зависимость работы выхода электрона для Na, K, Rb Cs: сплошные линии – расчет с функцией (4.74), штриховые – с (4.81); (●) – экспериментальные значения для твердого и жидкого Na [409]

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 повышением температуры, а следовательно с уменьшением плотности жидкости $W_{e0}(T)$ падает 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. 2.5).

Подробный обзор экспериментальных сведений по этому вопросу в [410, 617] дает противоречивую картину. Прямые измерения [409] температурного градиента в жидком натрии в интервале $250 < T < 500$ К указывают на значительно более слабую зависимость $W_{e0}(T)$, чем полученная нами с использованием функции (4.74). С другой стороны, для ртути в [411] получено $(dW_{e0}/dT) \cdot 10^3 = -6,67$ эВ/К. Это неплохо согласуется с нашими данными $(dW_{e0}/dT) \cdot 10^3 = (-1,36, -1,48, -1,26$ и $-1,14)$ эВ/К для Na, R, Rb и Cs, соответственно. Для жидких In и Sn зависимость $W_{e0}(T)$ также спадающая [410].

Ввиду большой практической важности решения вопроса о зависимости $W_{e0}(T)$ в жидких металлах представляются целесообразными соответствующие экспериментальные исследования.

Работа выхода ионов в исследованном интервале температур возрастает. Это соответствует соотношению (4.19) и вычисленным температурным зависимостям W_{e0} и \bar{f}/\bar{n} .

Конкретные вычисления электрофизических величин, выполненные в моделях твердой частицы [94, 96, 134, 135, 141] показали определенную зависимость конечных результатов от вида пробной функции. Поэтому для жидких Na и Cs выполнены также расчеты

с функциями

$$n_{i0}(x) = \frac{\bar{n}_{e0}}{1 + \exp(x/M)} \equiv \bar{n}_{e0} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \exp(kx/M), \quad (4.80)$$

$$n_{e0}(x) = \frac{\bar{n}_{e0}}{1 + \exp(x/L)} \equiv \bar{n}_{e0} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \exp(kx/L) \quad (4.81)$$

при неизменной во всем остальном постановке задачи [387]. Электростатический потенциал и соответствующий вклад в γ для этих функций имеет вид

$$\begin{aligned} \phi_0|_{x<0} = & -\frac{2}{3}\pi^3\bar{n}_{e0}(L^3 - M^3) - \\ & - 4\pi\bar{n}_{e0} \left[L^2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{e^{kx/L}}{k^2} - M^2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{e^{kx/M}}{k^2} \right], \quad (4.82) \end{aligned}$$

$$\phi_0|_{x>0} = 4\pi\bar{n}_{e0} \left[L^2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{e^{-kx/L}}{k^2} - M^2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{e^{-kx/M}}{k^2} \right], \quad (4.83)$$

$$\gamma_q = 4\pi\bar{n}_{e0}^2 (L^3 - M^3) \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{k+m} \frac{1}{km(k+m)}. \quad (4.84)$$

Оказалось, что для функций (4.81) значения γ_0 всего на проценты меньше, чем для (4.74), то есть (4.81) лишь слегка более “оптимальны”, чем (4.74). Сами параметры L и M изменились сильно, поэтому и изменилась работа выхода (рис. 4.4). В данном случае температурная зависимость более слабая, а абсолютные значения работы выхода в тройной точке ближе к экспериментальным.

4.8. Расчет размерных зависимостей поверхностного натяжения и работ выхода электронов и ионов

Изложенный подход предоставляет точные расчетные формулы (4.23), (4.25), (4.35) и (4.38), которые удобно использовать для конкретных вычислений. Размерная зависимость теплоты испарения (4.33) хорошо согласуется с экспериментом [398].

Поверхностное натяжение. Поправка γ_1/R может быть вычислена непосредственно по (4.25), если известны равновесные профили $n_{i0}(x)$ и $n_{e0}(x)$ в любой модели жидкого металла, использующего градиентное разложение свободной энергии. Поэтому для контроля точности вычислений можно привлечь модель однокомпонентной плазмы Эванса и Хасегавы, использованную в [408].

Для определения $\delta_\gamma = \gamma_1/\gamma_0$ использовались три пары пробных функций: (4.73), (4.74) и (4.80), (4.81), а также выражения

$$n_{i0}(x) = \bar{n}_{e0} \begin{cases} 1 - A \exp[\alpha_0(x - x_0)] \cos(x - x_0), & x < x_0, \\ B \exp[-\beta_0(x - x_0)], & x > x_0, \end{cases} \quad (4.85)$$

$$n_{e0}(x) = \bar{n}_{e0} \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \exp(x/L), & x < 0, \\ \frac{1}{2} \exp(-x/L), & x > 0 \end{cases} \quad (4.86)$$

из [408]. Оптимальные значения вариационных параметров взяты из оригинальных работ.

Аналитические выражения для электростатической компоненты в (4.25) находились путем интегрирования одномерного уравнения Пуассона. Например, для функций (4.73), (4.74) и (4.80), (4.81) имеем

$$\nabla\phi_0(x) = 2\pi\bar{n}_{e0} \left(L e^{-|x|/L} - M e^{-|x|/M} \right) \quad (4.87)$$

и

$$\nabla\phi_0(x) = 4\pi\bar{n}_{e0} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \left(L e^{-k|x|/L} - M e^{-k|x|/M} \right), \quad (4.88)$$

соответственно.

Данные вычислений $\delta_\gamma = \gamma_1/\gamma_0$ по формулам (4.23) и (4.25) для Na и Cs приведены в табл. 4.3 и на рис. 4.5,а. Для сравнения здесь помещены результаты кон-шеровских вычислений в модели жесткого стабильного желе [85]. Во всех версиях величина δ_γ положительна. Такой же знак у δ_γ получен в приближении ближайших соседей для твердых кластеров аргона [381], $\delta_\gamma = 7.2$.

Электростатическая компонента вносит сравнительно малый вклад в γ_1 и его величина сильно зависит от вида пробных функций. Например, для “антисимметричных” однопараметрических функций (4.73), (4.74) и (4.85), (4.86), $\nabla\phi_0(x)$ представляет собой четную функцию x , поэтому вклад этой составляющей в (4.25) равен нулю³, а градиентная компонента имеет сильный максимум в

³Вследствие этого в табл. 2.1 появляются нули.

Таблица 4.3. Данные вычислений γ_0 , δ_γ по формулам (4.23) и (4.25) 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]
[363]	Na	1,67	464	2,97
	Na	1,70	453	3,04
	Cs	2,16	215	3,06
	Cs	2,67	171	3,84
[406]	Na	1,70	433	2,33
	Cs	2,16	190	2,43
	Cs	2,67	158	2,73
[385]	Na	1,90	126	3,02
	Cs	3,125	62	2,58
[387]	Na	1,90	121	3,75
	Cs	3,125	76	2,38
[85]	Na	1,76	171	1,82
	Cs	2,72	60	1,30
[9]	Na	1,90	167	3,58

области $x > 0$ (рис. 4.5,б), поэтому $\delta_\gamma > 0$ [391]. В виде теста значения δ_γ могут быть извлечены из экспериментальных значений теплоты испарения q и энергии образования вакансии ϵ_{vac} .

Рассмотрим процесс испарения металла как процесс создания новых поверхностей радиуса r_0 , $r_0 = Zr_s$ (для сжиженных инертных газов r_0 – среднее расстояние между атомами). Тогда теплота испарения (энергия сублимации) может быть записана в виде [383]

$$q = 4\pi r_0^2 \gamma_0 (1 + \delta_\gamma / r_0). \quad (4.89)$$

Определим энергию образования вакансии ϵ_{vac} , как работу по созданию из малой неоднородности пустоты радиусом r_0 в упругом континууме [240]

$$\epsilon_{vac} = \int_a^{r_0} dr 4\pi r^2 P(r). \quad (4.90)$$

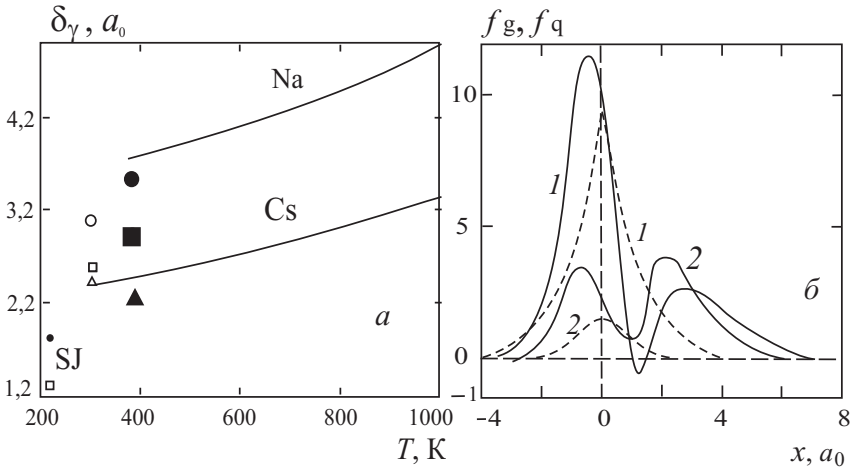


Рис. 4.5. *a* – данные вычислений $\delta_\gamma(T)$ по формулам (4.23) и (4.25) (сплошные линии). SJ – расчет [85] в модели СЖ для твердых Na (●) и Cs (□). Для сравнения помещены также некоторые из расчетных значений табл. 4.3 для жидких Na (●, ■, ▲) и Cs (○, □, △); *б* – координатные зависимости градиентной (сплошные линии) и хартриевской (штриховые) составляющих (в 10^5 ат.ед.) подинтегрального выражения (4.25): 1 – $T = 302 K$ и 2 – $T = 1000 K$, вычисленные при помощи (4.81) для Cs [391]

Текущее давление, которое необходимо создавать, имеет вид

$$P(r) = \frac{2\tau}{r}, \tag{4.91}$$

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

$$\epsilon_{vac} = \int_a^{r_0} dr 4\pi r^2 \tau_0 (1 - \delta_\gamma/2r). \tag{4.92}$$

Используя также гипотезу Гиббса о сохранении малой неоднородности радиуса a в момент исчезновения (возникновения) “поверхности натяжения” [369], можно формально положить $a = 0$ и записать

$$\epsilon_{vac} = 4\pi r_0^2 \tau_0 (1 - \delta_\gamma / r_0). \quad (4.93)$$

Если предположить, что $\tau_0 = \gamma_0$, выражение (4.93) совпадает с тем, которое интуитивно использовали Дж.П. Педью с соавт. в [383].

Теперь величину δ_γ / r_0 можно вычислить из определений (4.89) и (4.93), используя экспериментальные значения q (в тройной точке), ϵ_{vac} и полагая для оценки равенство $\tau_0 \approx \gamma_0$:

$$\frac{\delta_\gamma}{r_0} \approx \frac{\beta - 1}{\beta + 1}, \quad (4.94)$$

где $\beta = q / \epsilon_{vac}$.

Следует отметить, что еще в работах Я.И. Френкеля и И. Ленгмюра [241, 397] было замечено, что для некоторых материалов при низких температурах соблюдается соотношение, составленное из наблюдаемых величин:

$$\zeta = \frac{4\pi r_0^2 \gamma_{\text{expt}}^0}{q_{\text{expt}}} \approx \text{const}. \quad (4.95)$$

В [412] оно было использовано при исследовании нуклеации в ионизованных парах металлов. Для ряда элементов значения ζ представлены в табл. 4.4. Величина ζ примерно равна 2/3. Если принять γ_0 в (4.89) равным экспериментально измеренному γ_{expt}^0 , то в соответствии с данными табл. 4.4 равенство в (4.95) выполняется при

$$\frac{\delta_\gamma}{r_0} \approx \frac{1}{2}. \quad (4.96)$$

Проверим это соотношение.

Последняя колонка в табл. 4.4 указывает на высокую чувствительность δ_γ / r_0 к точности измерения ϵ_{vac} . Тем не менее, учитывая условный характер оценок, величина δ_γ / r_0 примерно равна 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 величине с δ_γ из рис. 4.5. Таким образом, получена положительная по знаку размерная поправка к поверхностному натяжению плоской поверхности. Обсудим корректность этих результатов.

Таблица 4.4. Полуэмпирические оценки ζ и δ_γ/r_0 [240, 384]. (Экспериментальные величины q , γ^0 , ϵ_{vac} взяты из [180, 402, 413].)

Элемент	q [эВ]	$4\pi r_0^2 \gamma_{\text{expt}}^0$ [эВ]	ϵ_{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

В псевдопотенциальном описании 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 $1/R$:

$$P(R) = \left[P_0 + \frac{\partial P}{\partial \bar{n}_{e0}} \frac{\bar{n}_{e1}}{R} + \frac{\partial P}{\partial \bar{n}_{i0}} \frac{\bar{n}_{i1}}{R} + \frac{\partial P}{\partial r_c} \frac{r_{c1}}{R} \right]_{r_{c0}} + O(R^{-2}), \quad (4.97)$$

где \bar{n}_1 определяются самосжатием (4.34).

Используя (4.34), условие отсутствия пара $P_0 = 0$ и выражение

$$\frac{dP}{d\bar{n}} = \frac{\partial P}{\partial \bar{n}_e} \frac{d\bar{n}_e}{d\bar{n}} + \frac{\partial P}{\partial \bar{n}_i} \frac{d\bar{n}_i}{d\bar{n}}.$$

формулу (4.97) можно переписать в следующем виде:

$$P = \frac{2\gamma_0}{R} - \frac{\partial P}{\partial r_{c1}} \frac{r_{c1}}{R}, \quad (4.98)$$

что приводит к

$$r_{c1} = 0. \quad (4.99)$$

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” [414].

В рамках двухкомпонентной модели для идеально гладкой поверхности размерная поправка δ_γ положительна, что подтверждается нашими полуэмпирическими оценками, а также расчетами в [85] для твердой вакансии, где путем численного решения уравнения Эйлера-Лагранжа для электронов найдена δ_γ , а затем результат тестирован кон-шэмовскими вычислениями. Однако эксперименты [372, 378] 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, то есть диспергированием среды [378].

Способ устранения парадокса, на наш взгляд, указан В. Фогелсбергером с сотрудниками [381]. Он заключается в том, что реальная поверхность материала 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 [102, 103, 416, 417]. 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 (1.59), 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 радиуса r_0 . Это связано также с тем, что минимальным объемом, для которого могут быть сформулированы уравнения механики сплошных сред,

является объем ячейки Вигнера–Зейтца [418]. 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 каплейкой подложки. При таком формальном изменении R полная поверхностная энергия частицы не меняется:

$$F^s = \gamma(R)A(R) = \gamma(R')A(R'), \quad (4.100)$$

где $A(R) = 4\pi R^2$, $A(R') = 4\pi R'^2$.

Полагая, что $R \gg r_0$, $R' = R + r_0$

$$\gamma(R') = \gamma_0 \left(1 - \frac{\delta_\gamma}{R}\right) \frac{A(R)}{A(R')} \approx \gamma_0 \left(1 + \frac{\delta'_\gamma}{R}\right), \quad \delta'_\gamma = \delta_\gamma - 2r_0. \quad (4.101)$$

Теперь, если принять (4.96), то

$$\delta'_\gamma = -\frac{3}{2}r_0, \quad (4.102)$$

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 [372]; $\delta_\gamma = -2,5$ a_0 для Pb [378].

Химический потенциал. Учитывая, что свойства жидких кластеров могут значительно отличаться от твердых, нами исследован температурный ход вклада от самосжатия в химические потенциалы компонент в двухкомпонентной модели.

Численное дифференцирование в (4.38) и (4.39) проведено при независимом от температуры радиусе псевдопотенциала $r_c = 1,90$ и $3,215$ a_0 для Na и Cs, соответственно. $\delta\bar{\phi}_1$ оценивалась через $d\bar{\phi}_0/dT$ или $d\bar{\phi}_0/d\bar{n}_0$ для функции (4.81). Результаты вычислений сведены в табл. 4.5.

Оценки $\bar{\phi}_0$ в двухкомпонентной модели неплохо согласуются с соответствующими значениями в модели СЖ при $T = 0$ (см. табл. 2.6). 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 значительные отклонения. Причины такого отклонения, следует искать, во-первых в предположении

Таблица 4.5. Результаты вычислений (в а. е.) для жидких металлов, включая вклады от самосжатия кластеров в химические потенциалы (4.38) и (4.39) при разных температурах: $T = T_m$, 600 К, 1000 К [184–186]. Для B_0 через косую черту приведены данные измерений в [403]. ($1\text{эВ}=3,675 \times 10^{-2}$ а.е., $1\text{эрг}/\text{см}^2=6,42 \times 10^{-7}$ а.е., $1\text{Мбар}=3,41 \times 10^{-3}$ а. е.)

	$2\gamma_0/\bar{n}_0$ $\times 10^2$	f''_{ee} $\times 10^2$	$-f''_{ii}$ $\times 10^2$	f''_{ei} $\times 10^2$	$-\phi'_0$ $\times 10^2$	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

$r_c = \text{const}$ 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 ион-ионного взаимодействия, что заметнее всего проявляется в энергии “зонной структуры”.

Хорошо зарекомендовав себя в точке плавления, модель твердых сфер, по-видимому, становится малоприменимой при гораздо более высоких температурах. В [9] приведены ссылки на измерения зависимости структурного фактора металла $S(k)$ при $T > T_m$ для рубидия. Отмечается хорошее совпадение $S(0)$ и $S_{\text{HS}}(0)$ при температурах близких к T_m . Однако обнаружено, что начиная с $T = 900$ К в эксперименте наблюдается отклонение $S(0) > S_{\text{HS}}(0)$. Это говорит о том, что при высоких температурах следует требовать более быстрого уменьшения параметра η , чем это следует из (4.63). С этими выводами согласуются и результаты недавних публикаций [419, 420].

Данные вычисления $\delta\mu_{e1}(T)$ указывают на довольно сильную зависимость потенциала ионизации кластера

$$\text{IP}(T) = W_{e0}(T) + \frac{1}{R} \left(\frac{e^2}{2} - \mu_{e1}^{\text{rig}} - \delta\mu_{e1}(T) \right) \equiv W_{e0}(T) + \alpha(T) \frac{e^2}{R}$$

в двухкомпонентной модели, что подтверждается вычислениями в [415], где обнаружено ослабление размерной зависимости $\text{IP}(R)$ для Na – кластеров с ростом температуры (см. [188]). Для ясности приводим рис. 4.6, на котором сравниваются значения $\alpha^{\text{rig}} = 1/2 -$

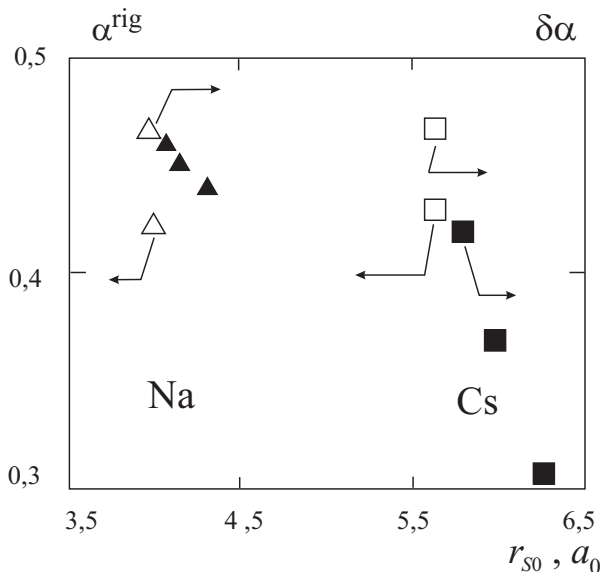


Рис. 4.6. Результаты вычислений “температурных” значения $\delta\alpha = 1/2 - \delta\mu_1/e^2$ в двухкомпонентной модели для Na (▲) и для Cs (■) при $T = T_m$, 600, 1000 К. Для сравнения приведены кон-шэмовские расчетные значения при $T = 0$ для Na (△) и Cs (□): $\alpha = 1/2 - \mu_1^{\text{rig}}/e^2$ для жесткого (rigid) кластера [108], а также величины $\delta\alpha$, обусловленные самосжатием [184–186]

$\mu_{e1}^{\text{rig}}/e^2$ из рис. 2.7 и вычисленные в данном разделе $\delta\mu_{e1}(T)$ (на рис. 4.6 они представлены в виде $\delta\alpha = 1/2 - \delta\mu_{e1}/e^2$). Несколько неожиданным результатом является изменение знака величины $\delta\mu_{e1}(T)$ с ростом температуры. Однако правило сумм (4.35) 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 эффекта 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. 2.7).

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. Однако высокотемпературный пар является неидеальной классической плазмой. Сложности теоретического описания перехода металл-диэлектрик при этих условиях могут сильно повлиять на расчетные величины [421, 522].

Итак, результатами серии работ [184–186, 384–386, 388–392, 412] явилось следующее:

1. В рамках метода функционала плотности для двухкомпонентной коррелированной электрон-ионной системы рассмотрены термодинамические свойства жидких металлических кластеров. В последовательном градиентном разложении ионная подсистема учтена наравне с электронной. Для термодинамических характеристик кластеров проведено разложение по обратным степеням радиуса.

С помощью уравнений Эйлера–Лагранжа получены правила сумм для коэффициента поверхностного натяжения и первой поправки к нему на кривизну поверхности, для работ выхода электронов и ионов, теплоты испарения, размерного вклада от самосжатия в потенциал ионизации и энергию прилипания электронов. Они позволяют контролировать точность самосогласованных вариационных вычислений плоской поверхности, и непосредственно вычислять размерные поправки.

2. На линии насыщения рассчитаны объемные модуль сжатия, теплота испарения, поверхностное натяжение, работы выхода электронов и ионов полубесконечных жидких щелочных металлов в широком интервале температур. Оказалось, что работа выхода электронов/ионов уменьшается/возрастает с ростом температуры. Отмечена существенная температурная зависимость вклада размерного сжатия в энергию кластера, что позволяет дать интерпретацию экспериментов по фотоионизации кластеров простых металлов.

3. Используя правила сумм, вычислена поправка на кривизну к поверхностному натяжению. Она оказалась положительной и растущей по абсолютной величине для исследованных металлов. Изменение ее знака достигнуто путем переопределения радиуса эквимолекулярной поверхности кластера.

4. Полученные толщины поверхностных слоев жидких металлов порядка нескольких боровских радиусов, что сравнимо с диаметрами твердых сфер, которыми моделируется ионная подсистема. Это ухудшает применимость градиентного разложения функционала свободной энергии и затрудняет выбор конкретной модели металла, что является общим недостатком всех работ, основанных на использовании метода функционала плотности и посвященных исследованию поверхности раздела жидкость-пар. Тем не менее, хорошее совпадение с экспериментом вычисленных характеристик плоской поверхности позволяет доверять остальным расчетным результатам. Сравнение данных вычислений в однокомпонентной и двухкомпонентной моделях указывают на существенную роль ионной подсистемы в определении термодинамических характеристик жидких кластеров.

Глава 5

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

5.1. Самоорганизация плазмы

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, ионов и атомов. С ростом плотности среднее расстояние между частицами уменьшается и энергия их взаимодействия возрастает. Когда средняя энергия взаимодействия между частицами становится сравнимой со средней кинетической энергией их теплового движения свойства плазмы претерпевают заметные изменения [37, 422]. 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 маленькая жидкая капля [423]. В такой модели требуется знание лишь основных термодинамических характеристик жидкой капли. Представляет интерес сформулировать в общем виде уравнения ионизационного равновесия плазмы, содержащей заряженные и нейтральные кластеры, провести расчет равновесного состава и электропроводности плазмы с конденсированной дисперсной фазой для ряда щелочных металлов.

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 [424] 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 [424] (разница в пять порядков). Усилия теоретиков были направлены на объяснение столь значительного различия. Однако в работе [425] при исследовании паров цезия при сравнительно невысоких температурах содержался намек на влияние паразитных токов в измерительной ячейке. Эксперимент был повторно выполнен с модернизированной ячейкой [426] 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 [412, 427–431], 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, то есть происходит *самоорганизация* плазмы. 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 [430, 431] 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 [431] утверждается, что для объяснения аномалий достаточно учесть кластеры с одной координационной сферой. В [412] предполагалось, что на линии насыщения основную роль играют кластеры состоящие из нескольких десятков атомов. В этом случае кластеры могут быть описаны моделями “сплошных” сред. В [427], 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. И.Т. Якубов [423] предложил 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 известных характеристик металлов, таких, например, как поверхностная энергия. Дальнейшее развитие эта модель получила в [412, 428–431].

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 интересную 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, исследований (см. §4.8) позволяют перейти к рассмотрению свойств плотной плазмы, найти функцию распределения дисперсной фазы по заряду и радиусу капель. В рамках капельной модели кластерной плазмы наблюдаемые аномалии проводимости паров цезия могут быть преимущественно объяснены только температурной зависимостью работы выхода электронов.

5.2. 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 Z_e .

Термодинамический потенциал Φ такой смеси равен сумме потенциалов отдельных составляющих [432]

$$\begin{aligned}\Phi &= \sum_{g,Z} \Phi_g^Z + \Phi_e = \sum_{g,Z} N_g^Z (k_B T \ln P_g^Z + \chi_g^Z) + N_e (k_B T \ln P_e + \chi_e) = \\ &= \sum_{g,Z} N_g^Z (k_B T \ln P + \chi_g^Z + k_B T \ln (N_g^Z/N)) + \\ &\quad + N_e (k_B T \ln P + \chi_e + k_B T \ln (N_e/N)), \quad (5.1)\end{aligned}$$

где

$$N \equiv \sum_{g,Z} N_g^Z + N_e = \frac{PV}{k_B T}, \quad (5.2)$$

а

$$\chi = f - k_B T \ln k_B T + k_B T \ln V, \quad f = -k_B T \ln \hat{Z}. \quad (5.3)$$

В (5.1) – (5.3) N , P_g^Z , P_e – полное число частиц в объеме V и парциальные давления соответствующих компонент, P – полное давление, \hat{Z} – статистическая сумма по внутренним и трансляционным степеням свободы соответствующей компоненты.

Равновесные концентрации находятся из условия глобального минимума:

$$\left(\frac{\delta \Phi}{\delta N_g^Z} \right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\delta \Phi}{\delta N_e} \right)_{P,T} = 0. \quad (5.4)$$

Рассмотрим, например, реакцию “ионизации” кластера



В этом случае отличны от нуля лишь следующие производные:

$$\frac{\delta N_g^{Z+1}}{\delta N_g^Z} = \frac{\delta N_e}{\delta N_g^Z} = -1. \quad (5.6)$$

Это дает

$$\frac{N_g^Z}{N_g^{Z+1} N_e} = \exp [-(f_g^Z - f_g^{Z+1} - f_e)/k_B T]. \quad (5.7)$$

Здесь индивидуальный отсчет энергий производится от уровней основного состояния *каждой компоненты*. Величина W' – работа выхода электрона из металла в пар. Перемножая выражения (5.7) с различными Z , можно получить связь между числом заряженных и нейтральных кластеров:

$$\prod_{k=0}^{Z-1} \frac{N_g^k}{N_g^{k+1} N_e} = \frac{N_g^0}{N_g^Z (N_e)^Z} = \exp [-(f_g^0 - f_g^Z - Z f_e)/k_B T]. \quad (5.8)$$

Рассмотрим теперь другую реакцию – конденсацию атомов, приводящую к росту кластеров



В этом случае отличны от нуля лишь

$$\frac{\delta N_{g-1}^Z}{\delta N_g^Z} = \frac{\delta N_1^0}{\delta N_g^Z} = -1. \quad (5.10)$$

что дает

$$\frac{N_g^Z}{N_{g-1}^Z N_1^0} = \exp [-(f_g^Z - f_{g-1}^Z - f_1^0)/k_B T]. \quad (5.11)$$

Поступая аналогично выводу (5.8), для нейтральных комплексов получим

$$N_g^0 = (N_1^0)^g \exp [-(f_g^0 - g f_1^0)/k_B T]. \quad (5.12)$$

Учтем, что химический потенциал газа (пара) μ_{vap} определяется выражением [432]

$$\mu_{\text{vap}} \equiv \mu_1^0 = k_B T \ln (n_1^0 \lambda_1^3) = f_1^0 + k_B T \ln n_1^0, \quad (5.13)$$

где λ_1 – тепловая длина волны атома, n_1^0 – концентрация атомов.

Это позволяет переписать (5.12) в виде

$$N_g^0 = \exp [-(f_g^0 - g \mu_{\text{vap}})/k_B T]. \quad (5.14)$$

Для простоты предположим, что наличие заряда 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 радиуса R можно представить в виде (см. (2.29))

$$f_g^Z = f_g^0 + ZW' + \frac{(Ze)^2}{2\epsilon R} = f_g^0 + ZW' + \frac{\beta (Ze)^2}{2\epsilon g^{1/3}}, \quad (5.15)$$

$$\beta = \left(\frac{4\pi n_{\text{liq}}}{3} \right)^{1/3},$$

где n_{liq} – 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 :

$$f_g^0 = f_{g,\text{tr}}^0 + f_{g,\text{rot}}^0 + E_g^0,$$

$$f_{g,\text{tr}} = k_B T \ln \left(\frac{\lambda_g^3}{a g^{5/2}} \right), \quad f_{g,\text{rot}} = k_B T \ln \left(\frac{\lambda_1^3 n_{\text{liq}}}{V} \right),$$

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 преимущественно определяется колебаниями атомов вблизи положения равновесия и пропорциональна g .

Электрон обладает только поступательными степенями свободы и его статистическая сумма

$$\hat{Z}_e = \exp(-f_e/k_B T) = 2V \lambda_e^{-3} \exp(-W'/k_B T) \equiv n_{es} V, \quad (5.16)$$

где λ_e – тепловая длина волны электрона, n_{es} – некая характеристическая концентрация электронов, введенная Ричардсоном.

Из (5.8), (5.16), (5.13) и (5.14) следует связь между концентрациями заряженных и нейтральных компонент

$$n_g^Z = n_g^0 \left(\frac{n_{es}}{n_e} \right)^Z \exp \left[-\frac{\beta(Ze)^2}{2\epsilon g^{1/3} k_B T} \right]. \quad (5.17)$$

Как будет показано ниже, n_e всегда меньше n_{es} . Поэтому максимальную концентрацию имеют положительно заряженные комплексы с $Z = Z^*$:

$$Z^* = R k_B T \ln \left(\frac{n_{es}}{n_e} \right), \quad R = \frac{g^{1/3}}{\beta}. \quad (5.18)$$

Заряд Z^* не может быть сколь угодно большим и ограничен условиями кулоновского взрыва. Для реальных условий вблизи линии насыщения щелочных металлов $Z^* \simeq 1$ или 2.

Уравнение (5.17) 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, 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. [9]) 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, 440], 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:

$$f_g^0 = E_g^0 + \Delta f_g^0. \quad (5.19)$$

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 капельной модели (Liquid Drop Model)

$$E_g^0 = \mu_{\text{liq}}g + \alpha g^{2/3} + \zeta g^{1/3} + \dots \quad (5.20)$$

где μ_{liq} – химический потенциал атомов в жидкости, второе и третье слагаемые можно рассматривать как свободную поверхностную энергию кластера с поправкой на кривизну.

Из рис. 5.1 видно, что с хорошей точностью величина $E_g^0/(g\mu_{\text{liq}})$ не зависит от сорта атомов, входящих в комплекс. Этот факт соответствует выводам Лэнгмюра и Френкеля [397] о связи между энергией сублимации и удельной поверхностной энергии (см. обсуждение (4.94)). Результаты, приведенные на рис. 5.1, позволяют с некоторыми оговорками экстраполировать формулы капельной модели для описания не только больших кластеров, но и маленьких, состоящих всего из нескольких атомов.

5.3. Температурная зависимость концентраций

Вернемся к уравнению (5.13), его можно представить в виде

$$n_g^0 = \frac{a}{\lambda_1^3 n_{\text{liq}}} g^4 \exp [-(g(\mu_{\text{liq}} - \mu_{\text{vap}}) + \alpha g^{2/3})/k_B T], \quad (5.21)$$

где учтены лишь первые два члена разложения E_g^0 по степеням $g^{1/3}$.

Это выражение впервые получил Я.Б. Френкель. Несмотря на это, его обычно связывают с именами Дж. Лоте и Г.М. Паунда [441], которые ввели дополнительный множитель, так называемый фактор замещения, не зависящий от g и учитывающий тот факт, что количество внутренних степеней свободы капелек в паре и в жидкости различно. Учет фактора замещения может привести к изменению предэкспоненциального множителя в (5.21) на несколько порядков. К сожалению, единого мнения об абсолютной величине этого фактора не существует. К слабозависящему от g изменению предэкспоненциального множителя может также

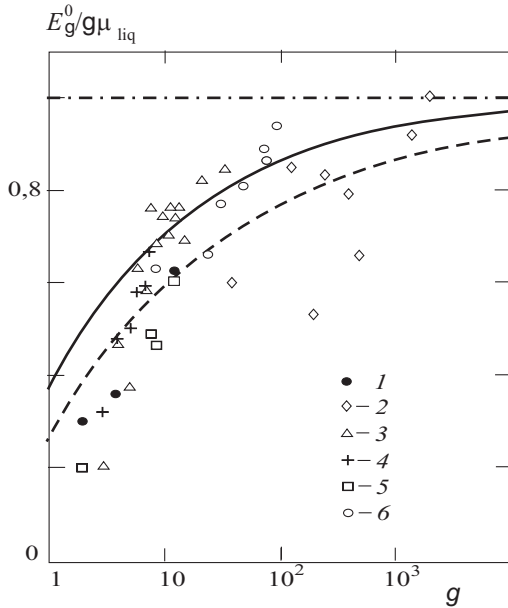


Рис. 5.1. Зависимость $E(g)$ от числа атомов g в кластере. Точки: 1 – Cu [435], 2 – Fe [437], 3 – Li [436, 437], 4 – Li [439], 5 – Li [438]. Сплошная кривая – расчет по (5.20), штриховая – расчет в [433, 434].

привести, по-видимому, отличие плотности жидкости в капле от плотности безграничной жидкости. Все это предполагаем учесть, введя независимый от g множитель A , величина которого будет определяться наилучшим согласием с экспериментом.

Учитывая, что $\mu_{\text{liq}} - \mu_{\text{vap}} = -\ln S$, для концентрации незаряженных кластеров окончательно получаем

$$n_g^0 = A' D(T) g^4 \exp [(g k_B T \ln S - \alpha g^{2/3}) / k_B T], \quad (5.22)$$

где $D(T) = a n_L^{-1} \lambda_1^{-6}$, $S = P / P_s$, P_s – давление насыщенных паров.

Выражение (5.22) с учетом и без учета фактора замещения отличается от “классического” выражения Беккера–Деринга–Френкеля–Зельдовича [442, 443] предэкспоненциальным множителем

$$n_g^0 = A n_1^0 \exp [(g_1 k_B T \ln S - \alpha g_1^{2/3} - \zeta g_1^{1/3}) / k_B T], \quad (5.23)$$

где $g_1 \equiv g - 1$.

Выражение (5.23) впервые предложил Я.Б. Френкель [397]. 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, соответствующей плотности безграничной жидкости. Для реальной системы такие предположения явно недостаточны. Поэтому естественно оставить коэффициент A свободным. Величина A определяется из условия наилучшего описания уравнения состояния насыщенного пара металла, которое известно из эксперимента.

Теория Лоте–Паунда и выражение (5.22) дают слишком высокие концентрации кластеров, на 15 – 17 порядков превышающие те, которые дает полуэмпирическое выражение (5.23). С нашей точки зрения это связано с необходимостью учета отличия свойств жидкости в капельке и безграничной жидкости. В выражении (5.23) возникающие вследствие этого ошибки, по-видимому, частично компенсируются некорректным учетом трансляционных и вращательных статистических сумм. Окончательный выбор между выражениями (5.22) и (5.23) в настоящее время сделать трудно и в дальнейшем будем использовать их оба, а численные множители A и A' будут определяться из экспериментальных значений по сжимаемости насыщенного пара при различных температурах.

Из условия нейтральности плазмы и (5.15) получаем уравнение для определения концентрации электронов

$$\begin{aligned} n_g^0 &= \sum_{g,Z} Z n_g^Z = \sum_{Z=-\infty}^{+\infty} Z \left(\frac{n_{es}}{n_e} \right)^Z B(Z^2) = \\ &= \sum_{Z=0}^{+\infty} Z \left[\left(\frac{n_{es}}{n_e} \right)^Z - \left(\frac{n_e}{n_{es}} \right)^Z \right] B(Z^2), \end{aligned} \quad (5.24)$$

где

$$B(Z^2) = A n_1^0 \exp \{ g_1 \ln S - [\alpha g_1^{2/3} + \chi g_1^{1/3} + \beta (Ze)^2 / (2\epsilon g_1^{1/3})] / k_B T \}. \quad (5.25)$$

Так как $B(Z^2) > 0$, то из (5.24) следует, что n_{es} всегда больше n_e . Этот вывод имеет принципиальное значение для капельной модели металлов.

5.4. Расчет проводимости плазмы плотных паров металла

Для расчетов ионизационного равновесия использовались данные для работы выхода ряда 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 вследствие сближения плотностей фаз), в последующих расчетах будем пользоваться зависимостью

$$W'(T) = W(T_m) \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_m} \right)^j \quad (5.26)$$

со значениями $j = 1$ и $1/2$.

При такой интерполяции учитывается также и реальное влияние эффектов, которые существенны при температурах близких к T_c . Они обусловлены неидеальностью плазмы паров, в которых находятся комплексы. Речь идет о электрон-атомных взаимодействиях, приводящих к понижению работы выхода: $\Delta W_{ea} = 0,15$ эВ в Cs при $T = 1600$ К [37], и о кулоновских взаимодействиях, рассмотренных А.А. Ликальтером [430]. Последние дают $\Delta W_q = 0,4$ эВ.

Дальнейшие рассуждения построены на предположении, что потенциал ионизации кластера $IP(R, T) = W'(T) + e^2/2R(T)$. Это 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 (5.24), необходимо привлекать уравнение состояния

$$P = k_B T \sum_{g,Z} n_g^Z, \quad (5.27)$$

$$\rho = M_0 \sum_{g,Z} g n_g^Z, \quad (5.28)$$

где ρ – плотность пара, M_0 – масса атома.

Для определения равновесных концентраций компонент плазмы решалась система уравнений (5.24), (5.27) и (5.28) относительно

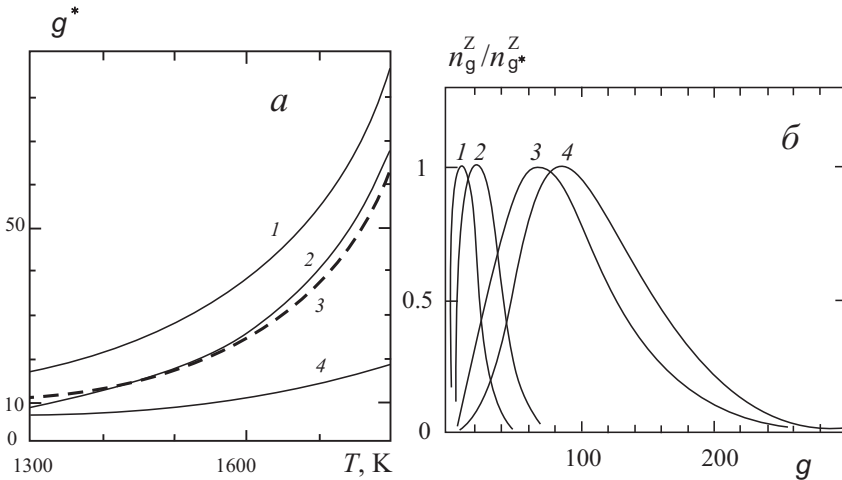


Рис. 5.2. *a* – Зависимость $g^*(T)$ для Cs на линии насыщения (с учетом поправки на кривизну к поверхностной энергии: 1 – (5.23), $Z = \pm 1$; 2 – (5.23), $Z = 0$; 4 – (5.22), $Z = \pm 1$; без поправки: 3 – (5.23), $Z = \pm 1$; *б* – нормированные распределения n_g^Z для Cs при $T = 1400$ К (1, 2); 1800 К (3, 4): 1 – $Z = 0$, 2 – $Z = \pm 1$, 3 – $Z = 0$, 4 – $Z = \pm 1$ [412, 446]

неизвестных A (или A'), n_1^0 , n_e . Фактически A и n_1^0 определялись из эксперимента, а затем n_e вычислялось по (5.24). 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. 5.2 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 размерной поправки в γ приводит к росту g^* .

Концентрация электронов рассчитана для насыщенных паров Na, K, Rb, Cs. В уравнениях (5.24), (5.27), (5.28) пренебрегалось ролью одно- двухатомных ионов и учитывались кластеры с $Z = 0, +1, -1$. Значение константы химического равновесия для n_2^0 взято из [37]. Необходимые экспериментальные данные по уравнению состояния брались из [445]. На рис. 5.3 приведены результаты вычислений. Показанная на этом же рисунке концентрация n_e для Cs, вычисленная с учетом $j = 1$, в (5.26) лежит значительно выше

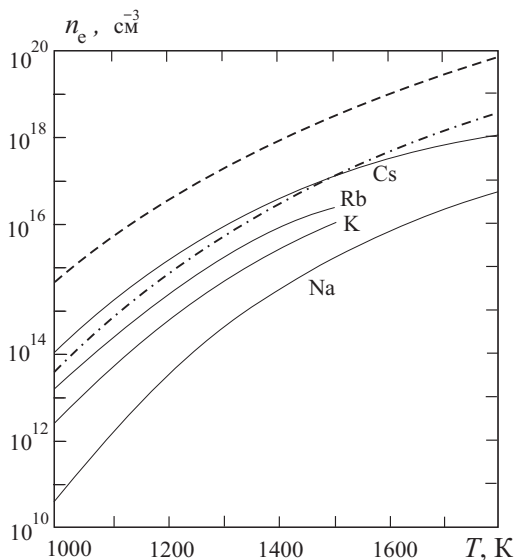


Рис. 5.3. Результаты вычислений $n_e(T)$ насыщенных паров Na, K, Rb, Cs (сплошные линии) по (5.23); $n_{es}(T)$ для Cs (штриховая линия). Принято $j = 1$ в (5.26). Расчет для Cs по (5.22) – штрихпунктирная линия [412, 446]

“экспериментальных” значений n_e , оцененных из данных по электропроводности в [424]. 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 (5.22), так и в соответствии с (5.23). Множители A и A' оказались зависящими от температуры. Так, для Cs при $T = 1400$ К имеем $A = 1,6 \times 10^{-15}$, $A' = 5,3 \times 10^{-2}$, а при $T = 1800$ К, соответственно, $A = 4,1 \times 10^{-21}$, $A' = 3,3 \times 10^{-3}$. Более слабая температурная зависимость множителя A' позволяет рекомендовать “классическое” выражение (5.23) для определения концентрации кластеров. Этому факту не следует придавать слишком большого значения, так как, по-видимому, при выводе (5.23) делается несколько взаимокомпенсирующих неправильных допущений. Попытки устранить только часть из них, как это сделано при выводе выражения (5.22), как видно, может привести к ухудшению обоснованности модели. Аналогичные проблемы возникают и

в теории конденсации. Подчеркнем, что концентрации 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. 5.2,б для цезия приведены нормированные распределения комплексов по числу атомов в них. С ростом температуры максимум n_g^{+1} смещается 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 имеем $g^* \simeq 100$.

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 (5.19), с немакроскопичностью кластеров, с отличием плотности материала капли от плотности в безграничной жидкости, например, самосжатием. Будем рассматривать величину $A(T)$ как полученную из $P - V - T$ данных.

Для сравнения с экспериментами [424, 426] была рассчитана электропроводность плазмы паров цезия вдоль линии насыщения по формуле [37]:

$$\sigma = \frac{4n_e}{3\pi^{1/2}T^{5/2}} \int_0^\infty dE E^{3/2} \left[v_g + \frac{v_i}{\gamma_E(Z)} \right]^{-1} \exp(-E/T), \quad (5.29)$$

где $v_g = \sum_g q_g (2E)^{1/2} n_g^0$ и $v_i = 2^{1/2} \pi E^{-3/2} \sum_{g,Z} n_g^Z \ln(Tl_D) -$ 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 [447]. Фактор Спизера-Хэрма γ_E учитывает межэлектронные столкновения $\gamma_E(1) = 0,582$.

Это выражение справедливо при выполнении ряда условий. Газ

атомов должен быть достаточно разрежен, чтобы было справедливо приближение парных столкновений, $n_1^0 q^{3/2} \ll 1$. Температура должна быть достаточно велика (тепловая длина волны электрона λ_e мала), чтобы можно было пренебречь интерференцией электронов при последовательных актах рассеяния, $n_1^0 q \lambda_e \ll 1$. Потенциальная энергия межэлектронного взаимодействия должна быть мала, то есть электроны независимы друг от друга, $e^2 n_e^{1/3} / k_B T \ll 1$. Плазма должна быть невырожденной, $\hbar^2 n_e^{2/3} / m k_B T \ll 1$. Корреляцией между рассеивателями можно пренебречь.

Введем средние значения сечения и частоты столкновения,

$$q_g(T)^{-1} = T^{-1} \int_0^{\infty} dE q_g(E)^{-1} \exp(-E/T), \quad (5.30)$$

$$v_g = \frac{3}{4} \sqrt{2\pi T} \sum_g q_g(T) n_g^0.$$

Далее, полагая, что $\sum_g q_g(T) n_g^0 = q_1(T) n_1^0$, для небольшой степени ионизации $v_1 \gg v_i$ проводимость в [$\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$] рассчитывалась по формуле Лоренца (рис. 5.4)

$$\sigma = \frac{2^{2/3}}{3\pi^{1/2} T^{1/2} q_1(T)} \frac{n_e}{n_1^0}, \quad (5.31)$$

где q_1 измеряется в см^2 , а T – в К.

Величина $q_1(T)$ слабо зависит от температуры [6], поэтому в расчетах для Cs принималось $q_1 = 1.08 \times 10^3 a_0^2$. На рис. 5.4 приведены экспериментальные данные [424, 426] и расчетная зависимость (5.31) $\sigma(T)$ для Cs. Расчетные данные лежат несколько выше, чем, видимо, более точные экспериментальные значения [426]. 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 (5.26) может быть иным [409], были выполнены вычисления со значениями $j = 1/2$ в температурной зависимости работы выхода (5.26). Для сравнения на рис. 5.4 приведены расчетные зависимости $\sigma(T)$, выполненные в работах [412, 429, 431, 446]. Наблюдается неплохое согласие вычислений для показателя степени $j = 1/2$ в (5.26), как с экспериментальными данными [425, 426], так и с вычислениями в [429, 431].

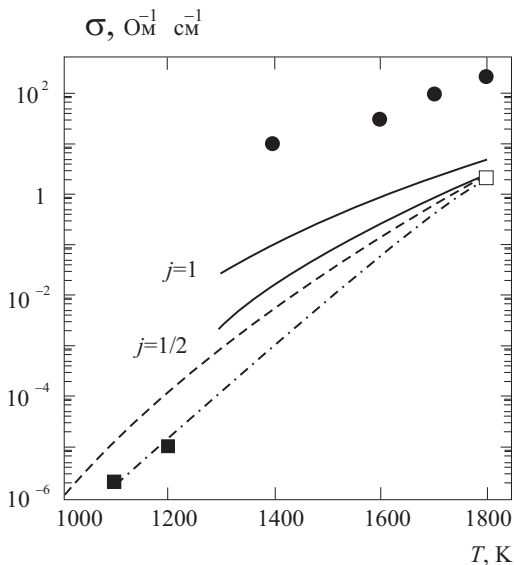


Рис. 5.4. Электропроводность насыщенных паров цезия при значениях $j = 1, 1/2$ в (5.26) – сплошные линии [412, 446]. Экспериментальные значения: (●) – [424], (■) – [425], (□) – [426]. Штриховая линия – расчет Ликальтера [431], штрихпунктирная – расчет Жуховицкого [429]

Итак, результатом работ [387, 446, 447] явилось следующее:

Последовательно в рамках капельной модели сформулированы уравнения ионизационного равновесия плазмы, содержащей нейтральные и заряженные комплексы. Обсуждены особенности модели, вычисления в рамках которой можно проводить, используя лишь характеристики полубесконечного металла. Указано на существенное влияние температурной зависимости работы выхода на ионизационное равновесие плазмы с КДФ. Рассчитан состав плазмы насыщенных паров щелочных металлов и электропроводность паров цезия. Показано, что равновесное распределение кластеров по их размерам довольно пологое и с ростом температуры доля массивных агрегатов резко возрастает. При высоких температурах подавляющее большинство атомов объединены в комплексы. Наблюдается удовлетворительное согласие расчета электропроводности с экспериментальными данными.

Глава 6

ЭЛЕКТРОНЫ И ПОЗИТРОНЫ В НЕПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЯХ И КЛАСТЕРАХ

6.1. Общие сведения

Тестовая задача кластерной физики – изучение структуры заряженной капельки сжиженного инертного газа и нахождение энергии связи электрона в ней. Для решения этой задачи требуется предварительно исследовать спектр энергии электронов, инжектированных в жидкость.

Исследование состояния легкой заряженной частицы (электрона, позитрона) в конденсированной среде является предметом множества теоретических и экспериментальных исследований. В слабо поляризуемых жидкостях и плотных газах наблюдается автолокализация частиц [1, 448–450]. Локализованные состояния термодинамически выгодны, если при локализации свободная энергия системы уменьшается, то есть 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. Вследствие различий в характере взаимодействия частиц с атомами среды они могут локализоваться либо в пузырьках, либо в кластерах.

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 [451, 452]. Взаимодействие позитрона с атомом вследствие отсутствия обмена всегда носит характер притяжения. Позитронные кластеры экспериментально обнаружены в плотных газообразных гелии [453, 454] и аргоне [455] на линии насыщения. В книге А.Г. Храпака и И.Т. Якубова [1]

приводятся оценки температуры кластеризации и “оптимальные” размеры кластеров. Они содержат сотни атомов.

В кластерах, содержащих большое число атомов, “инжектированные” частицы являются почти свободными (исключение представляют лишь кластеры гелия) [456]. 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 [457, 458]. В [459–462] она получила дальнейшее развитие.

Хорошо известно, что тепловые электроны или позитроны, инжектированные в хорошо поляризуемые неполярные жидкости, обладают высокой подвижностью, то есть 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 материалах в зависимости от плотности ρ . При переходе из газа в жидкость, то есть в ходе сжатия, дно электронной зоны $V_0(\rho)$ проходит через минимум. Положение этого минимума практически совпадает с положением максимума подвижности электрона $\mu(\rho)$. На прохождение зависимости длины рассеяния электрона в среде $L(\rho)$ через нуль впервые было указано в [463], а экспериментальное подтверждение было получено в [464, 466]. 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 средней медленной квантовой частицы, энергия которой весьма близка ко дну зоны проводимости. Согласованное описание [457] зависимостей $V_0(\rho)$, $\mu(\rho)$, и $L(\rho)$ от плотности [464, 466–468] позволило исследовать строение зоны проводимости электрона и позитрона, которая в значительной степени определяется эффективной массой.

Экспериментальная информация о m_{eff} носит косвенный характер [469, 470]. Сильно возбужденный электрон атома жидкости движется по большой орбите, рассеиваясь на соседних атомах.

В этом он подобен почти свободному электрону. Их эффективные массы весьма близки. И поскольку энергии связи сильно возбужденных состояний зависят от m_{eff} , то из экситонного спектра можно определить эффективную массу (см., например §8.1). Она получена для электронов в твердых инертных газах и, частично, для жидкостей в тройных точках. В них $m_{\text{eff}}/m \approx 0,3 \dots 0,6$. Эффективная масса указывает количественно, насколько в действительности свободной является “почти свободная” частица. Решение задачи об эффективной массе связано с выяснением величины 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_{eff} в инертных жидкостях вычислялись в [471–478]. 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 для атома, находящегося в жидкости. Что же касается дальнедействующей поляризационной компоненты, то она легко 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 Б.Е. Шпрингетта, М.Х. Коэна и Дж. Джортнера [479].

Приведем общие понятия теории рассеяния. Рассмотрим упругое рассеяние электрона на атоме. Волновая функция электрона

$\psi(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}),$$

где $V(\mathbf{r})$ – потенциал взаимодействия электрона с атомом, ε – энергия электрона.

Свободный электрон, движущийся вдоль оси z , описывается плоской волной e^{ikz} (k – волновое число электрона). Рассеянные электроны вдали от атома описываются расходящейся волной – $f(\theta)e^{ikr}/r$, где θ – угол рассеяния. Величину $f(\theta)$ называют амплитудой рассеяния. Таким образом, далеко от атома $\psi(\mathbf{r})$ имеет асимптотический вид

$$\psi(\mathbf{r}) \simeq e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r}e^{ikr}.$$

Отношение плотности потока электронов, рассеянных на угол θ , к плотности потока в падающей волне

$$dq = |f(\theta)|^2 2\pi \sin\theta d\theta \quad (6.1)$$

называется эффективным сечением рассеяния на угол θ . Проинтегрировав (6.1) по углу, получим полное эффективное сечение рассеяния

$$q = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin\theta d\theta.$$

Транспортное сечение определяется выражением

$$q_t = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta.$$

Доля передаваемого импульса равна $(1 - \cos\theta)$. Поэтому q_t определяет эффективность передачи импульса и играет важную роль в кинетике.

Приведем некоторые выражения, необходимые в дальнейшем [481]. Если представить $\psi(\mathbf{r}, \theta)$ в виде разложения по полиномам Лежандра

$$\psi(\mathbf{r}, \theta) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} A_l \chi_l(r) P_l(\cos\theta),$$

то радиальные волновые функции будут удовлетворять уравнениям

$$\frac{d^2 \chi_l}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l = 0. \quad (6.2)$$

Функции χ_l при $r \rightarrow \infty$ имеют асимптотический вид

$$\chi_l \rightarrow k^{-1} \sin(kr - \pi l/2 + \delta_l). \quad (6.3)$$

Величины δ_l полностью характеризуют процесс рассеяния и носят название фаз рассеяния. Связь между δ_l и $f(\theta)$ следующая:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta). \quad (6.4)$$

Это позволяет записать разложение по фазам рассеяния для полного и транспортного сечений

$$q = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\delta_l), \quad (6.5)$$

$$q_t = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\delta_l - \delta_{l+1}). \quad (6.6)$$

Амплитуда рассеяния $f(\theta)$ связана с потенциалом $V(\mathbf{r})$ взаимодействия соотношением [481]

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{ikz} V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6.7)$$

Связь между фазами рассеяния и потенциалом взаимодействия можно получить, умножив (6.7) на $P_l(\cos \theta)$ и проинтегрировав по $d(\cos \theta)$:

$$\sin \delta_l = -\frac{m}{\hbar^2} \sqrt{2\pi k} \int_0^{\infty} dr \sqrt{r} V(r) J_{l+1/2}(kr) \chi_l(r),$$

где $J_{l+1/2}(x)$ – функция Бесселя.

При больших энергиях электрона потенциал $V(\mathbf{r})$ может рассматриваться как малое возмущение и в первом приближении волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ в (6.7) может быть заменена плоской волной, а радиальная функция χ_l – функцией $\chi_l^0 = \sqrt{\pi r/2k} J_{l+1/2}(kr)$. Тогда

$$\delta_l \simeq \sin \delta_l = -\frac{\pi m}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dr r V(r) |J_{l+1/2}(kr)|^2. \quad (6.8)$$

На больших расстояния преобладает поляризационное взаимодействие, то есть $V(r) = -\alpha e^2/2r^4$, где α – поляризуемость атома. Тогда для всех фаз рассеяния, кроме $l = 0$, получаем

$$\delta_l = \frac{\pi \alpha k^2}{(2l+1)(2l+3)(2l-1)a_0}. \quad (6.9)$$

где a_0 – радиус Бора. Выражения (6.8) и (6.9), полученные в борновском приближении, справедливы, если на расстояниях, дающих основной вклад в интеграл (6.8) ($r \sim 1/k$), величина потенциала взаимодействия мала по сравнению с энергией электрона $V(k^{-1}) \ll \hbar^2 k^2/2m$. Это означает, что $k^2 \ll a_0/\alpha$. Если поляризуемость $\alpha \simeq 10 a_0$, то это условие оказывается довольно мягким, допуская использование выражения (6.9) до энергии $\varepsilon \simeq 1$ эВ.

Потенциал $V(r)$, обладая поляризационной асимптотикой, содержит и короткодействующую компоненту. Ее наличие наиболее важно при $l = 0$. При малых kr имеем $J_{l+1/2}(kr) \sim (kr)^{l+1/2}$, поэтому роль малых r в (6.8) при $l = 0$ оказывается велика. Для короткодействующего потенциала (6.8) дает $\delta_0 \sim k$. Коэффициент пропорциональности носит название длины рассеяния L :

$$\delta_0 = -kL. \quad (6.10)$$

В пределе малых энергий амплитуда и сечения рассеяния полностью выражаются через L :

$$f = -L, \quad q = q_t = 4\pi L^2.$$

6.2. 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 сферической ячейкой Вигнера–Зейтца радиуса $\bar{r} = (4\pi\rho/3)^{-1/3}$. 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 ее центра на расстояниях близких к σ (σ – параметр потенциала Леннарда–Джонса, ответственный за межатомное отталкивание). Для плотностей, для которых $\bar{r} < \sigma$, потенциал окружения имеет вид

$$V_{\text{out}}(r) = \sum_j f(r) V_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = -\frac{3\alpha e^2}{2\bar{r}^3} f_L \int_0^\infty dr' r'^2 \frac{h(r')}{(r'^2 - r^2)^2}. \quad (6.11)$$

Суммирование проводится по всем окружающим атомам и заменено на интегрирование по непрерывному распределению концентрации атомов в жидкости с парной корреляционной функцией $h(r)$ [480]. Функция $f(r)$ вне ячейки равна лорентс–лорентцевскому фактору локального поля [463]

$$f_L = (1 + 8\pi\alpha\rho/3)^{-1}. \quad (6.12)$$

Псевдопотенциал ячейки представляет собой сумму электрон-атомного потенциала, обрезанного на границе ячейки, и усредненного потенциала (6.11) 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 [481, 482]

$$(\tilde{\chi}_0 \chi'_0 - \tilde{\chi}'_0 \chi_0)|_{r=\infty} = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr [V(r) - \tilde{V}(r)] \tilde{\chi}_0 \chi_0, \quad (6.13)$$

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:

$$U_{\text{WS}}(r) = v_a(r) + U_{\text{env}}(r) \quad \text{при } r < \bar{r} \quad \text{и} \quad 0 \quad \text{при } r > \bar{r}, \quad (6.14)$$

где $U_{\text{env}}(r)$ – профиль потенциала окружения без независимой от координаты поляризационной сдвижки U_0 .

Невозмущенным потенциалом служит потенциал изолированного атома $\tilde{V}(r) = v_a(r)$. Волновые функции нормированы так, что

$$\chi_0(r) = r - L, \quad \tilde{\chi}_0(r) = r - L_0, \quad \text{при } r = \infty, \quad (6.15)$$

где L_0 – длина рассеяния на изолированном атоме, L – искомая длина рассеяния на псевдопотенциале ячейки.

В качестве волновой функции $\tilde{\chi}_0(r)$, использована известная волновая функция для поляризационного потенциала [482]:

$$\tilde{\chi}_0 = rA \sin \left(\sqrt{\frac{\alpha}{a_0}} \frac{1}{r} - \Delta_0 \right),$$

$$A = -\sqrt{1 + \frac{L_0^2 a_0}{\alpha}}, \quad \text{ctg } \Delta_0 = L_0 \sqrt{\frac{a_0}{\alpha}},$$

где Δ_0 представляет собой фазовый сдвиг, обусловленный короткодействующей компонентой потенциала. a_0 – боровский радиус. Нормировочная константа A соответствует асимптотике (6.15).

Волновая функция $\chi_0(r)$ описывает рассеяние на изолированной ячейке muffin-tin потенциала. Вне ячейки $r > \bar{r}$ она совпадает со своей асимптотикой (6.15). Внутри ячейки при $r < \bar{r}$ в качестве функции $\chi_0(r)$ использовалась поляризационная волновая функция, гладко сшитая со своей асимптотикой на границе ячейки, $\chi_0(\bar{r}) = \bar{r} - L$. В результате имеем

$$L(\rho) \equiv L = \frac{L_c - \bar{r}A(1 - L_c/\bar{r})}{1 - A(1 - L_c/\bar{r})}. \quad (6.16)$$

Здесь, L_c – длина рассеяния на поляризационном потенциале, обрзанном на \bar{r} ,

$$L_c^{-1} = \frac{1}{r} + \sqrt{\frac{a_0}{\alpha}} \text{tg} \left[\sqrt{\frac{\alpha}{a_0}} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\bar{r}} \right) \right]. \quad (6.17)$$

Вклад усредненного потенциала окружения ячейки определяется параметром

$$A = \frac{2}{5} \frac{\alpha \bar{r}}{a_0 \sigma^3} f_L \left(I_2 + \frac{9}{14} I_4 \frac{\bar{r}^2}{\sigma^2} \right), \quad (6.18)$$

где $I_2 = 1,6$; $I_4 = 1,8$.

Отметим, что предположение о малом искажении волновой функции с $\chi_0(r)$ 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 преобладает короткодействующая компонента потенциала. Применимость результатов обеспечивается неравенством $r_0^3 \ll \bar{r}^3$. Для r_0 получены выражения

$$r_0^{-1} = \sqrt{\frac{a_0}{\alpha}} \left(\Lambda\pi + \text{arctg} \sqrt{\frac{\alpha}{a_0 L_0^2}} \right), \quad (6.19)$$

Таблица 6.1. Исходные данные для вычисления фаз рассеяния для электрона (позитрона). Величины k^* выделены из результатов [483, 484].

	$\alpha [a_0^3]$	$L_0 [a_0]$	$\sigma [a_0]$	$k^* [a_0^{-1}]$	$r_0 [a_0]$	$r_0 [a_0]$
Ne	2,66	+0,20(-0,73)	5,25	0,271(?)	?(0,85)	1,65(0,94)
Ar	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(?)

где $\Lambda = 1$ при $L_0 < 0$ и $\Lambda = 0$ при $L_0 > 0$.

В тройной точке Ar $r_0 = 1,68 a_0$ и $r_0^3/\bar{r}^3 = 0,064$. Неравенство

$$\frac{4}{9} \left(\frac{\bar{r}}{\sigma}\right)^2 \left(\frac{\alpha}{a_0 \sigma^2}\right) \ll 1 \tag{6.20}$$

отражает тот факт, что профиль $U_{env}(r)$ не реализует связанные состояния.

Зависимость $L(\rho)$ для электрона в жидких Ar, Kr и Xe, вычисленная согласно выражениям (6.16), (6.18), 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 (6.18) 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 Ar, Kr и Xe отрицательна и велика по абсолютной величине (табл. 6.1). Ее величина дает необходимую информацию о короткодействующей компоненте взаимодействия. И для псевдопотенциальной теории этого достаточно.

6.3. Псевдопотенциальная теория s - и p - рассеяния

Определенный интерес представляет расчет фазы s -рассеяния, длины рассеяния для электронов и позитронов и построение псевдопотенциала для фазы p -рассеяния.

¹При такой формальной замене все величины, зависящие от плотности жидкости, испытывают скачок, который на рисунках искусственно сглажен.

***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, то 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

$$\delta_0(k) = -Lk + \delta_0^{(p)}(k) + \delta_0^{(n)}(k), \quad (6.21)$$

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 (6.21) отдельно, конечно в борновском приближении вычислено быть не может. Приближение, в котором оно вычислено [457, 458], соответствует известному в теории рассеяния приближению “эффективного радиуса”. Оно справедливо при соблюдении неравенства (6.20). Фазовый сдвиг $\delta_0^{(p)}(k)$ может быть найден в борновском приближении:

$$\delta_0^{(p)}(k) = \frac{\alpha k^2}{a_0} \int_{x_0}^{\bar{x}} \frac{dy}{y^4} [\sin(y - x_0) \sin y] - \frac{\alpha k}{2r_0 a_0} \left(1 - \frac{r_0}{\bar{r}}\right)^2, \quad (6.22)$$

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 (6.22) вычитает из первого вклад в фазу рассеяния частицы на поляризационном потенциале, пропорциональный первой степени k , то есть вклад в длину рассеяния. Она уже вычислена в более высоком приближении (теории эффективного радиуса) и введена отдельным членом в (6.21). Вычитание в (6.22) 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 $k\bar{r} \ll 1$:

$$\delta_0^{(n)}(k) = -\frac{\pi m}{\hbar^2} \int_0^{\bar{r}} dr r U_{\text{env}}(r) J_{1/2}^2(kr). \quad (6.23)$$

При больших k в (6.22) и (6.23) проводилось численное интегрирование. При условии $\bar{x} \ll 1$ эти выражения могут быть записаны приближенно в аналитическом виде

$$\begin{aligned} \delta_0^{(p)}(k) &\simeq -\frac{\alpha\bar{r}k^3}{3a_0} \left[1 - 2\frac{r_0}{\bar{r}} \ln\left(\frac{\bar{r}}{r_0 e^{1/4}}\right) - 1.5\left(\frac{r_0}{\bar{r}}\right)^2 \right], \\ \delta_0^{(n)}(k) &\simeq -\frac{2\alpha\bar{r}k^3}{21a_0} \left(\frac{\bar{r}}{\sigma}\right)^3 f_L \left[I_2 + \frac{7}{10} I_4 \left(\frac{\bar{r}}{\sigma}\right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (6.24)$$

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, 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:

$$\begin{aligned} \delta_0(k) &= -L_0 k + \delta_0^{(p)}(k), \\ \delta_0^{(p)}(k) &\approx -\frac{\alpha\bar{r}k^2}{3a_0} \left[1 - 2\frac{x_0}{\pi} \ln\left(\frac{1.36}{x_0}\right) \right]. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Последнее выражение в (6.25) 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 требуются данные об 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. 6.1. Длина рассеяния электрона на атоме Ar отрицательна и поляризуемость сравнительно велика. Поэтому по мере

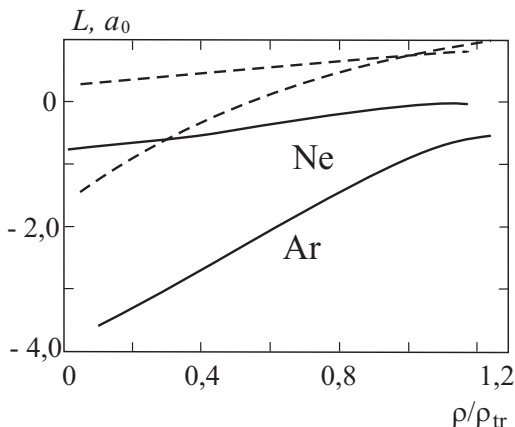


Рис. 6.1. Расчетные зависимости длин рассеяния электрона (штриховая линия) и позитрона (сплошная линия) от плотности неона и аргона [459, 461]. ρ_{tr} – плотность в тройной точке

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 $L(\rho)$ медленно увеличивается по величине от L_0 до значения примерно $1 a_0$ 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 материалов L_0 велика по величине и отрицательна по знаку, поэтому даже для твердого состояния $L(\rho) < 0$.

Результаты вычислений $\delta_0(k)$ для электрона в Ar приведены на рис. 6.2. В тройной точке сдвиг фазы δ_0 отрицательный, что отражает преобладание сил отталкивания. С уменьшением плотности δ_0 по абсолютной величине уменьшается и становится совсем малым при плотности близкой к $\rho^* = 1,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. При $\rho = \rho^*$ длина рассеяния обращается в нуль. При меньших плотностях δ_0 становится положительным, как это имеет место в газе [459].

На рис. 6.3,а показаны зависимости фазовых сдвигов s -волны позитрона, рассеянного в неоне. Расчетная кривая, построенная

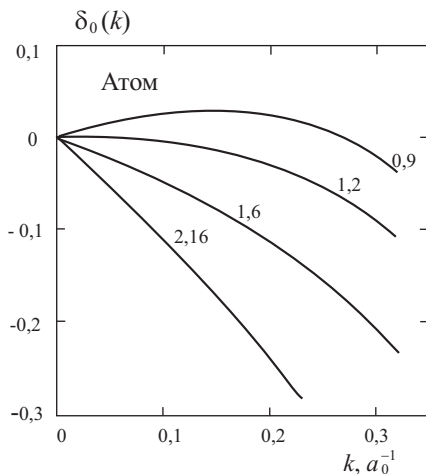


Рис. 6.2. Сдвиг фазы s -волны электрона в Ar: сплошные линии наши вычисления для $\rho(\times 10^{-22}) = 0,9, 1,2, 1,6, 2,16 \text{ см}^3$ [459]; штриховая линия – расчет для изолированного атома [483]

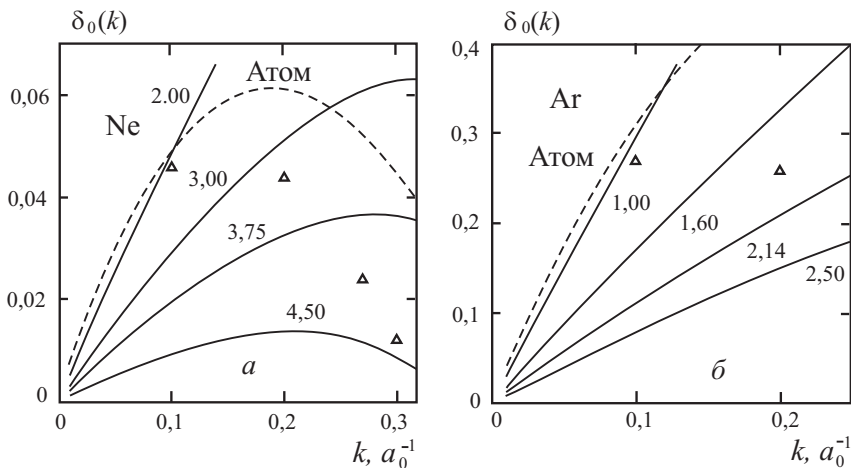


Рис. 6.3. Сдвиг фазы s -волны позитрона в Ne и Ar: сплошные и штриховые линии вычисления для среды и изолированного атома в [459]; (Δ) – расчет для изолированного атома в [483]

для изолированного атома, неплохо передает при малых k ход $\delta_0(k)$, полученный в результате более сложных расчетов [483]. Заметим, что наш расчет, не содержащий подгоночных параметров, тем точнее, чем меньше энергия позитрона $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m_{\text{эф}}$. 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 [459]. Следовательно, при интересующих нас энергиях притяжение позитрона к атому превалирует над отталкиванием даже при максимальных плотностях.

На рис. 6.3,б представлен график $\delta_0(k)$, построенный для аргона. Эти зависимости аналогичны представленным на рис. 6.3,а. Однако фазовые сдвиги оказались велики вследствие больших абсолютных величин L . Поэтому нарушается неравенство $k|L| \ll 1$. Если $k|L|$ сопоставимо с 1, корректность полученных результатов вызывает сомнение. С расчетами [483] зависимость для изолированного атома Ar не согласуется уже при $k > 0,1$. Впрочем, этот расчет рассеяния позитрона в Ar вряд ли можно рассматривать как эталонный, поскольку в величине радиуса действия потенциала, выбранного в [483], 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 [485], псевдопотенциалы s - и p -рассеяния различны.

Фаза p -рассеяния на поляризационной компоненте может быть вычислена в борновском приближении:

$$\delta_1^{(p)}(k) = \frac{\pi\alpha}{2a_0} \int_0^\infty \frac{dr}{r^3} J_{3/2}^2(kr). \quad (6.26)$$

Здесь $J_{3/2}(kr)$ – бесселева функция полуцелого порядка, k – волновое число рассеиваемой частицы.

Для малых k имеем

$$\delta_1^{(p)}(k) \approx \frac{\pi\alpha k^2}{15a_0}.$$

Исходя из общей теории рассеяния, фазу рассеяния на псевдопотенциальном коре запишем в виде

$$\delta_1^{(c)}(k) \approx -\frac{(kr_1)^3}{3}. \quad (6.27)$$

Здесь r_1 – радиус кора первой фазы, $kr_1 \ll 1$.

Как известно [485], псевдопотенциал для каждой фазы строится независимо и r_1 может заметно отличаться от r_0 . Величина r_0 (6.19) извлекалась из L_0 , то есть 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^* :

$$\delta_1(k^*) = \delta_1^{(c)}(k^*) + \delta_1^{(p)}(k^*) = 0. \quad (6.28)$$

Если k^* известно, то из (6.26)–(6.28) определяем радиус кора

$$r_1 = [\pi\alpha/(5a_0k^*)]^{1/3}. \quad (6.29)$$

Из расчетов фаз рассеяния электрона на атоме аргона в [483] получено $k^* = 0.315 a_0$ (см. табл. 6.1), что приводит к $r_1 = 2.85 a_0$. Величина r_1 превосходит r_0 . Эта цифра может быть уточнена, если уравнение (6.28) решать численно, используя (6.26), а также точное выражение [485] для $\delta_1^{(c)}$:

$$\delta_1^{(p)}(k) = \frac{\alpha k^2}{a_0} \int_{x_1}^{\infty} \frac{dx}{x^2} \left[\frac{\sin(x + k\Delta_1)}{x^2} - \frac{\cos(x + k\Delta_1)}{x} \right]^2, \quad (6.30)$$

$$\delta_1^{(c)}(k) = - \left(\frac{\sin x_1}{x_1^2} - \frac{\cos x_1}{x_1} \right) \left(\frac{\cos x_1}{x_1^2} + \frac{\sin x_1}{x_1} \right)^{-1}. \quad (6.31)$$

В (6.30) $k\Delta_1 = x_1 - \arctg x_1$ – сдвиг фазы, зануляющий 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 Х. Наканиши и Д.М. 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. 6.1).

Потенциал рассеяния электрона и позитрона в ячейке Вигнера–Зейтца имеет три компоненты: $\delta_1^{(c)}$ – рассеяние на псевдопотенциальном коре радиуса r_1 , $\delta_1^{(p)}$ – поляризационная компонента, $\delta_1^{(n)}$ – создается окружающей средой. Поскольку величины фаз малы, компоненты δ_1 аддитивны,

$$\delta_1 = \delta_1^{(c)} + \delta_1^{(p)} + \delta_1^{(n)}. \quad (6.32)$$

Выражение для $\delta_1^{(c)}$ дается (6.31). Так как потенциал ячейки не реализует связанные состояния, фазы $\delta_1^{(p)}$ и $\delta_1^{(n)}$, по примеру (6.22) и (6.23) могут быть вычислены в борновском приближении:

$$\delta_1^{(p)} + \delta_1^{(n)} = \frac{2m}{\hbar^2 k^2} \int_{x_1}^{\bar{x}} dx U(r) J_{3/2}^2(x). \quad (6.33)$$

где $U(r) = -\alpha e^2/2r^4 + U_{\text{env}}(r)$.

Эта запись может быть улучшена заменой одной из функций свободного движения на псевдофункцию свободного движения $\chi_1(r)$, которая обращается в нуль в $r = r_1$ и содержит фазовую функцию $\delta_1(r)$:

$$\delta_1^{(p)} + \delta_1^{(n)} = -\frac{2m}{\hbar^2 k^2} \int_{x_1}^{\bar{x}} dx U(r) \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) \times \\ \times \left[\frac{\sin[x - \delta_1(x)]}{x} - \cos[x - \delta_1(x)] \right]. \quad (6.34)$$

В случае $\bar{x} \ll 1$ имеем ($\bar{y}_1 = r_1/\bar{r}$, $\bar{y} = \bar{r}/\sigma$):

$$\delta_1^{(p)} \simeq \frac{\alpha k^3 \bar{r}}{9a_0} \left[1 - \frac{3\bar{y}_1}{2} + \frac{\bar{y}_1^3}{2} - x_1^2 \frac{2\bar{y}_1}{5} \ln \bar{y}_1 - \bar{x}^2 \frac{1 - \bar{y}_1^3}{15} \right], \quad (6.35)$$

$$\delta_1^{(n)} \simeq \frac{2k^3 \alpha \bar{r} \bar{y}^3}{63a_0} f_L \left[I_2 \left(1 - \frac{7}{45} \bar{x}^2 \right) + \frac{7}{10} I_4 \bar{y}^2 \left(1 - \frac{9}{55} \bar{x}^2 \right) \right]. \quad (6.36)$$

В первом приближении в (6.34) можно использовать $\delta_1^{(c)}$ как фазовую функцию, то есть $\delta_1(x) \simeq \delta_1^{(c)} \simeq -x^3/3$.

На рис. 6.4 приведены результаты вычислений фазовых сдвигов p -волны электрона в Ar 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. 6.4 для сравнения с численным интегрированием в (6.34) приведены соответствующие зависимости, рассчитанные по аналитическому разложению (6.35) и (6.36). Для Хе это приближение является недостаточным вследствие высокой поляризуемости атомов Хе. Способ вычисления должен быть изменен на самосогласованный и в интеграл (6.34) следует подставить фазовую функцию δ_1 в виде

$$\delta_1 = \delta_1^{(c)} - \frac{2m}{\hbar^2 k^2} \int_{x_1}^{\bar{x}} dy U(y) \left(\frac{\sin y}{y} - \cos y \right) \left[\frac{\sin[y - \delta_1(y)]}{y} - \cos[y - \delta_1(y)] \right]. \quad (6.37)$$

Теперь фаза находилась численным решением интегрального уравнения (6.37), используя (6.34) и (6.26). “Самосогласованная” величина $r_1 = 3,1 a_0$ становится несколько больше, чем в предыдущих расчетах. На рис. 6.4 результаты самосогласованных вычислений δ_1 сравниваются с расчетами этой же величины при непосредственном интегрировании в (6.34)? как и для Аг. Как и ожидалось самосогласованная коррекция вносит заметные изменения.

Рассеяние позитрона на изолированных атомах не сильно отличаются от рассеяния на чисто поляризационных потенциалах, поскольку r_1 невелик. Однако в среде роль поляризации ослабляется. При малых k в среде достаточно использовать упрощенную запись для фазы

$$\delta_1 \approx \frac{\alpha k^3 \bar{r}}{9a_0} \left[\left(1 - \frac{3\bar{x}_1}{2} + \frac{\bar{x}_1^3}{2} \right) + \frac{2\bar{y}^3}{7} f_L (I_2 + 0.71\bar{y}^2) - \frac{x_1^3}{3} \right]. \quad (6.38)$$

Из рис. 6.5 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 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

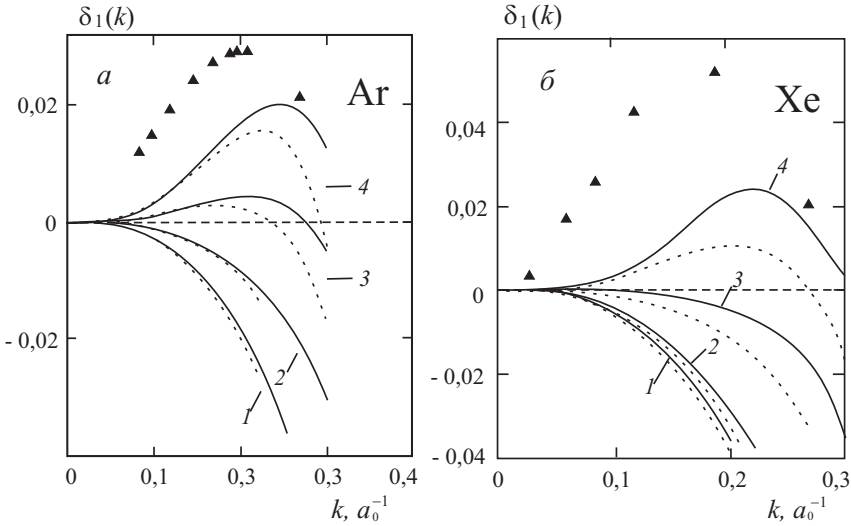


Рис. 6.4. Зависимость сдвига фазы p -волны электрона от его волнового числа в Ar и Xe при различных значениях ρ : сплошные линии – результат численного интегрирования в (6.34), (6.37), штриховые – разложение фазы по малым k (6.35), (6.36), (\blacktriangle) – расчет для изолированного атома [483, 484], Значения $\rho(\times 10^{-22})$ для Ar: 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})

можно пренебречь наличием кора, положив $r_2 = 0$. Тогда, $\delta_2 = \alpha k^5 \bar{r}^3 / 675 a_0$.

Если фазы рассеяния известны, можно вычислить сечение рассеяния, энергетический спектр, эффективную массу, подвижность электрона и позитрона в среде. Эти величины рассчитаны в следующих параграфах.

6.4. Эволюция сечения рассеяния электронов в жидкости

Эффект Рамзауэра в рассеянии электрона на атомах проявляется в наличии минимума в зависимости сечений рассеяния от

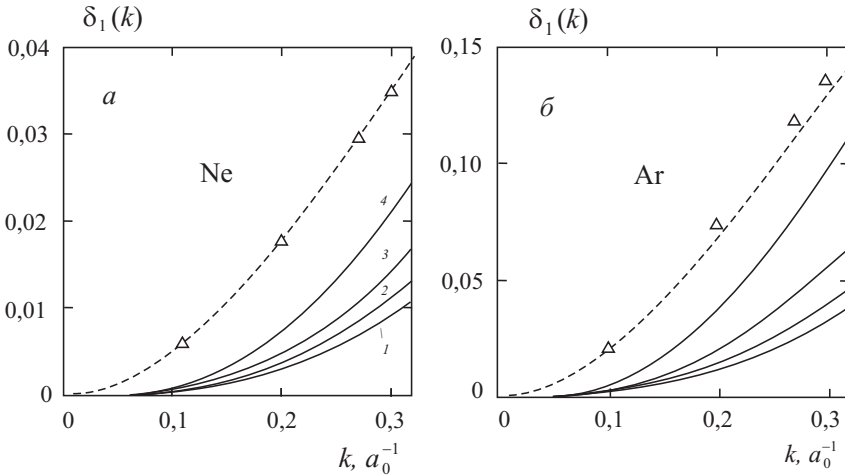


Рис. 6.5. Зависимость сдвига фазы p -волны позитрона от его волнового числа в Ne и Ar (для тех же значений ρ , что и на рис. 6.4): сплошные линии – результат численного интегрирования в (6.34), (6.37), (\triangle) – расчет для изолированного атома [461].

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 [463]. 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 И.Т. Якубовым с соавторами в [460].

Транспортное сечение рассеяния определяется по (6.6). До энергии порядка 1 эВ δ_2 -фаза рассеяния дает малый вклад. Сдвиги фаз более высоких парциальных волн тем более пренебрежимо малы.

На рис. 6.6 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 Дж. Лекнером [463]. В [489] значения сечения были извлечены из измерений дрейфовой скорости электронов. Эта зависимость $q_e(\varepsilon)$ также была слабой, но имела неглубокий минимум в диапазоне энергий $\varepsilon = 0,03 \dots 0,1$ эВ. По-видимому этот минимум является результатом погрешности при сложной обработке данных измерений.

Зависимость $q_e(\varepsilon)$ при $\rho = 1,6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ является почти идентичной тройной точке. Величина $q_e(\varepsilon)$ становится меньше, так как стала меньше по величине длина рассеяния.

Если пренебречь флуктуациями длины рассеяния, сечение рассеяния при низких энергиях электрона и $\rho = \rho^*$ будет обращаться в нуль. Эти флуктуации обусловлены флуктуациями плотности среды [461]. В (6.6) член $(4\pi/k^2)\delta_0^2$ содержит квадрат длины рассеяния и среднее значение квадрата флуктуации $4\pi L^2 + 4\pi \overline{\delta L^2}$. Величина $\overline{\delta L^2}$ извлекается из измерений максимума подвижности, $\overline{\delta L^2} \approx 0,037 a_0^2$ при плотности $\rho = \rho^*$.

При дальнейшем уменьшении плотности до $\rho = 0,9 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ зависимость $q_e(\varepsilon)$ 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 [465, 466]. 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

$$q_d = 2\pi \int_0^\pi d\theta q_e(\varepsilon, \theta) S \left(2 \sin \frac{\theta}{2} \sqrt{2m\varepsilon} \right) (1 - \cos \theta) \sin \theta. \quad (6.39)$$

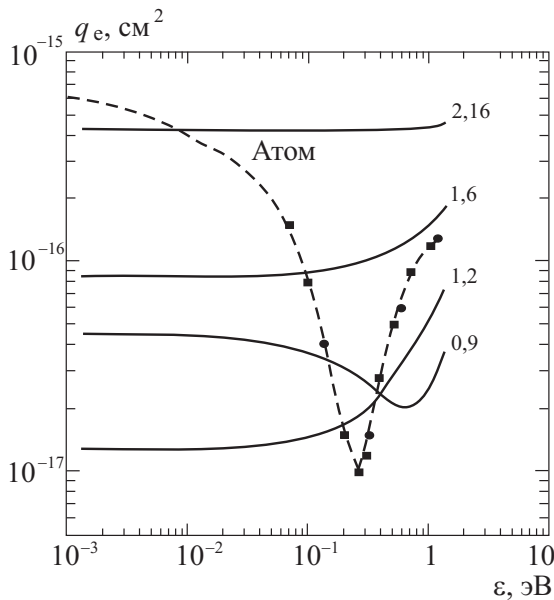


Рис. 6.6. Расчетная зависимость транспортного сечения рассеяния $q_e(\varepsilon)$ электрона в Ar [460]: сплошные линии - расчет для различных значений плотностей (они приведены в 10^{22} см^{-3}), штриховая линия - экспериментальные данные по сечению рассеяния на уединенном атоме Ar [489]

При низких энергиях $q_d(\varepsilon) \approx S(0)q_e(\varepsilon)$ и требуется знание структурного фактора $S(0)$.

6.5. 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, то есть ее рассеянием. Рассчитанные фазы рассеяния δ_0 позволяют приступить к определению энергии основного состояния электронов и позитронов в неполярных жидкостях.

Развиваемый метод основан на теории, предложенной Бардиным [486] для описания состояния электрона в ячеечной среде.

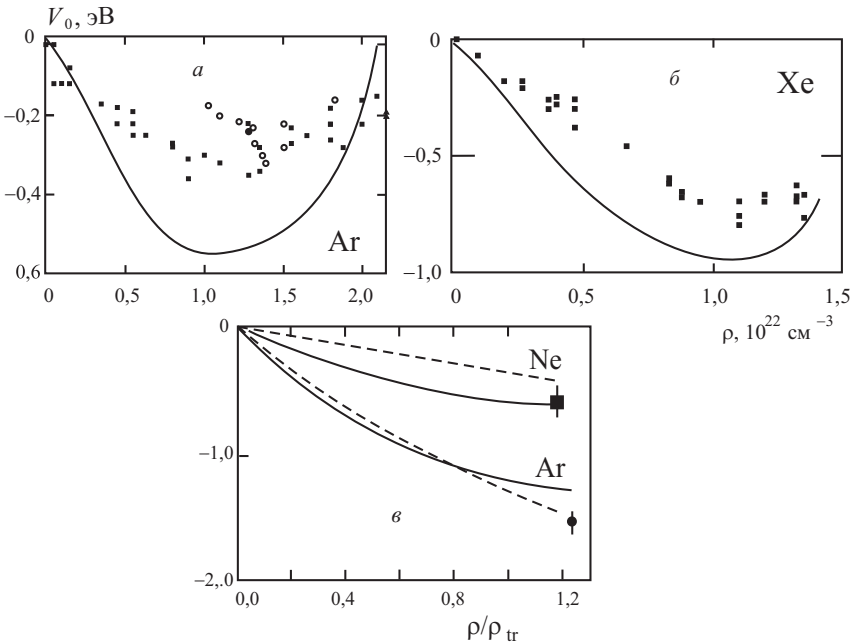


Рис. 6.7. Зависимость энергии дна “зоны проводимости” $V_0(\rho) = U_0(\rho) + T_0(\rho)$: *a* – электрона в Ar, точки – экспериментальные данные [467, 468]; *б* – электрона в Xe, точки – эксперимент [468]; *в* – для позитрона в Ne и Ar, расчет в [459, 461] – сплошные линии, расчет в [492] – штриховые линии, точки – эксперимент [493]

Впервые он был использован Коэном, Шпрингетом и Джортнером [479]. 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

$$\Psi_k(r) = u_k(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (6.40)$$

где $u_k(\mathbf{r})$ периодическая ячеичная 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

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}}}, \quad (6.41)$$

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

$$V_0 = U_0 + T_0, \quad U_0 = -\frac{3\alpha e^2}{2\bar{r}^3\sigma} f_L I_0, \quad I_0 = 1, 2. \quad (6.42)$$

Здесь U_0 – поляризационный сдвиг энергии основного состояния инжектированной заряженной частицы, а

$$T_0 = \left\{ \frac{\hbar^2 q_0^2}{2m}, \quad \text{при } L > 0 \quad \text{и} \quad -\frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m} \quad \text{при } L < 0 \right\}. \quad (6.43)$$

Покажем, как определяется величина T_0 в этих случаях.

В ячейке радиуса \bar{r} основное состояние частицы описывается радиальным волновым уравнением

$$\frac{d^2\chi(r)}{dr^2} + \left[q_0^2 - \frac{2m}{\hbar^2} U(r) \right] \chi(r) = 0, \quad (6.44)$$

где $\chi(r) = ru_{\text{WS}}(r)$. 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 ячеичного 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 $L > 0$, волновая функция

$$u_{\text{WS}}(r) = r^{-1} \chi(r) = A(q_0 r)^{-1} \sin [q_0(r - L)], \quad (6.45)$$

а собственные значения волнового числа являются решениями уравнения

$$\text{tg} [q_0(\bar{r} - L)] = q_0 \bar{r}. \quad (6.46)$$

Приведенное выше решение непригодно для условий, в которых притяжение преобладает над отталкиванием, то есть когда $L < 0$. Для этих условий, начиная с работы [479], 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 И.Т. Якубовым с соавторами в работах [458, 459, 461], 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. 6.1). 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

$$\frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} - \left[\kappa_0^2 + \frac{2m}{\hbar^2} U(r) \right] \chi(r) = 0. \quad (6.47)$$

Если L по абсолютной величине мала, естественно использовать то же приближение потенциала нулевого радиуса, то есть граничное условие $u_{\text{WS}}(L)=0$. Эвристическое решение имеет следующий вид:

$$u_{\text{WS}}(r) = A(\kappa_0 r)^{-1} \text{sh} [\kappa_0(r - L)]. \quad (6.48)$$

Теперь собственное значение κ_0 определяется уравнением

$$\text{th} [\kappa_0 \bar{r} + \Im \delta_0(i\kappa_0)] = \kappa_0 \bar{r}, \quad (6.49)$$

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

$$\delta_0(i\kappa) = -iL\kappa - iB\kappa^3. \quad (6.50)$$

Полученное решение не удовлетворяет условию $u_{WS}(0)=0$. Однако, если область псевдоописания мала, расходимость $u_{WS}(r)$ в нуле не существенна (она интегрируема). Она не сказывается на нормировке

$$A^2 = \frac{4}{3(\kappa_0\bar{r})^3} [\text{sh}[2\kappa_0(\bar{r} - L)] + \text{sh}(2\kappa_0L) - 2\kappa_0\bar{r}]^{-1}. \quad (6.51)$$

Из соотношения (6.49) следует, что

$$\frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m} \leq \frac{\hbar^2}{2m\bar{r}^2}. \quad (6.52)$$

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:

$$-\frac{\kappa_0^2}{2} = \frac{3L}{2\bar{r}^3}. \quad (6.53)$$

Такой режим рассеяния определяет энергию так называемого *антисвязанного состояния*, существование которого влияет на величину сечения рассеяния, но которому трудно дать физическую интерпретацию [491].

Зависимость $V_0(\rho)$ (6.42), вычисленная для электрона в аргоне и ксеноне, сопоставлена на рис. 6.7,а и 6.7,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 плотностях значения V_0 сшиваются с оптическим приближением. Существует область промежуточных плотностей, где ни оптическое, ни ячейочное приближение непригодны. 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 величину среднеквадратичной флуктуации потенциального поля для электронов

$$\overline{\delta U_0^2} = \left(\frac{dU_0}{d\rho} \right)^2 \overline{\delta \rho^2} \approx \left(\frac{U_0}{\rho} \right)^2 \overline{\delta \rho^2}, \quad (6.54)$$

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 $\overline{\delta L^2}$ [463]. Измерения подвижности [477] электронов в аргоне позволяют оценить $\overline{\delta L^2}$ как $0,11 a_0^2$. С другой стороны, можно записать

$$\overline{\delta L^2} = \left(\frac{dL}{d\rho} \right)^2 \overline{\delta \rho^2}. \quad (6.55)$$

Учитывая (6.55) для среднеквадратичной флуктуации среднего поля (6.54) имеем

$$\overline{\delta U_0^2} = \left(\frac{U_0}{\rho} \right)^2 \left(\frac{dL}{d\rho} \right)^{-2} \overline{\delta L^2}, \quad (6.56)$$

что в минимуме зависимости $V_0(\rho)$ дает $\sqrt{\overline{\delta U_0^2}} \approx 0,09$ эВ (рис. 6.76).

Оценим теперь влияние флуктуаций на энергию основного состояния электрона T_0 в ячейке. Зададим концентрацию атомов во флуктуации в виде распределения Гаусса

$$F(\rho) = 2\pi \overline{\delta \rho^2} \exp \left[-(\rho^2 - \overline{\rho^2}) / \overline{\delta \rho^2} \right]. \quad (6.57)$$

Вблизи плотности $\rho = \rho^*$ имеем

$$T_0 \approx 2\pi \frac{\hbar^2}{m} \rho L(\rho). \quad (6.58)$$

Учитывая зависимость $L(\rho)$ (рис. 6.1), приближенно можно записать

$$T_0 \approx 2\pi \frac{\hbar^2}{m} \rho^* \frac{dL}{d\rho} (\rho - \rho^*). \quad (6.59)$$

Тогда при $\rho = \rho^*$ величина T_0 равна нулю, но значение $\overline{T_0(\rho^*)}$ будет конечным. Используя (6.57), получим усреднение в (6.59):

$$\overline{T_0(\rho^*)} = 2\pi \frac{\hbar^2}{m} \delta L^2 \left(\frac{dL}{d\rho^*} \right)^{-1}, \quad (6.60)$$

где δL^2 и $dL/d\rho^*$ оценены из измерений подвижности при $\rho = \rho^*$. Это приводит к существенной величине $\overline{T_0(\rho^*)} \simeq 0,024$ эВ.

Следует заметить, что данный анализ учитывает лишь сферически симметричные флуктуации, приведенные оценки указывают на возможную причину расхождения результатов вычисления с экспериментами (рис. 6.7,б) для режима² малой L .

Результаты вычислений $V_0(\rho)$ для позитрона в неоне и аргоне приведены на рис. 6.7,в. При плотностях, соответствующих твердому состоянию они хорошо согласуются с экспериментальными данными [493]. Во всей области имеется неплохое соответствие с расчетными зависимостями $V_0(\rho)$, полученными в [492]. 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 [495] 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 радиуса 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

²см. также работу [494]

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.

6.6. Эффективная масса

Эксперименты указывают, что эффективная масса электронов в сжиженных инертных газах $m_{\text{eff}} \lesssim 0,5 m$ [496, 497].

В литературе известны два метода расчета m_{eff} в плотной среде [486–488]. 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 Ar и Xe для электронов следует, что $m_{\text{eff}}/m < 1$ (см., например, [497]). В пределе $\rho \rightarrow 0$ очевидно $m_{\text{eff}}/m \rightarrow 1$. Однако в диапазоне $0 < \rho < \rho_{tr}$ (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 m_{eff}/m также стремится к 1. В рамках псевдопотенциального приближения аналитический подход к определению энергии основного состояния для режима $L < 0$ позволяет построить зависимость $m_{\text{eff}}(\rho)/m$ для электронов и позитронов в широком интервале плотностей.

Эффективная масса почти свободного электрона вычислена в

[459, 461] по формуле Бардина [486, 490], 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:

$$\frac{m}{m_{\text{eff}}} = u_{\text{WS}}^2(\bar{r}) \left[\frac{d[\ln \chi_1(\bar{r})]}{d[\ln \bar{r}]} - 1 \right], \quad (6.61)$$

где $\chi_1(r)$ – радиальная волновая функция p -состояния, $\chi_1(\bar{r})$ – ее значение на границе ячейки.

В случае $L > 0$, выражение (6.61) было использовано в [477]. Запишем

$$\frac{d[\ln \chi_1(\bar{r})]}{d[\ln \bar{r}]} = \frac{(q_0 \bar{r})^2 \operatorname{tg}(q_0 \bar{r} + \delta_1)}{\operatorname{tg}(q_0 \bar{r} + \delta_1) - q_0 \bar{r}} - 1, \quad (6.62)$$

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 решением уравнения

$$\frac{d^2 \chi_1}{dr^2} + \left(\frac{2}{r^2} - \kappa_0^2 \right) \chi_1 = 0. \quad (6.63)$$

Полагая, что фаза δ_1 “набирается” на расстояниях меньших \bar{r} , решение (6.63) имеет вид

$$\chi_1 = \frac{\operatorname{sh}[\kappa_0 r + \Im \delta_1(i\kappa_0)]}{\kappa_0 r} - \operatorname{ch}[\kappa_0 r + \Im \delta_1(i\kappa_0)]. \quad (6.64)$$

Далее подставляем (6.48) и (6.64) в (6.61):

$$\frac{d[\ln \chi_1(\bar{r})]}{d[\ln \bar{r}]} = - \frac{(\kappa_0 \bar{r})^2 \operatorname{th}[\kappa_0 \bar{r} + \Im \delta_1(i\kappa_0)]}{\operatorname{th}[\kappa_0 \bar{r} + \Im \delta_1(i\kappa_0)] - \kappa_0 \bar{r}} - 1. \quad (6.65)$$

Обсудим зависимость 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^* $L = 0$. Это соответствует максимуму электронной подвижности. Ясно, что при этой плотности электрон является почти свободным и m_{eff}/m должна быть близка к 1. Используя (6.61), (6.45), (6.62) и (6.61), (6.48), (6.65), для малых значений $q_0 \bar{r}$, $\kappa_0 \bar{r} \ll 1$ получаем следующие аналитические выражения около $\bar{r}^* = (4\pi\rho^*/3)^{1/3}$:

$$\left(\frac{m_{\text{eff}}}{m} \right)_{\bar{r}=\bar{r}^*-\varepsilon} \simeq 1 - \frac{9\delta_1(q_0)}{(q_0 \bar{r}^*)^3}, \quad (6.66)$$

$$\left(\frac{m_{\text{eff}}}{m}\right)_{\bar{r}=\bar{r}^*+\varepsilon} \simeq 1 + \frac{9\Im\delta_1(i\kappa_0)}{(\kappa_0\bar{r}^*)^3}, \quad (6.67)$$

где $\varepsilon \rightarrow 0$.

В $\bar{r} = \bar{r}^*$ выражение для производной имеет вид

$$\frac{d}{d\bar{r}} \left(\frac{m_{\text{eff}}}{m}\right)_{\bar{r}^*} \simeq -\frac{3}{2\bar{r}^*} \frac{dL}{d\bar{r}^*} - 9 \frac{d}{d\bar{r}^*} \left[\frac{\delta_1(q_0)}{(q_0\bar{r}^*)^3} \right]. \quad (6.68)$$

Она положительна, так как $dL/d\bar{r}^* < 0$. Далее, m_{eff}/m растет с ростом плотности и превышает единицу. При малых плотностях m_{eff}/m проходит через максимум и стремится к единице в разреженном газе. Однако в этой области плотностей ячеечная модель неприменима. Некоторые расчетные зависимости [459, 461] нормированной эффективной массы электрона и позитрона m_{eff}/m от плотности среды приведены на рис. 6.8.

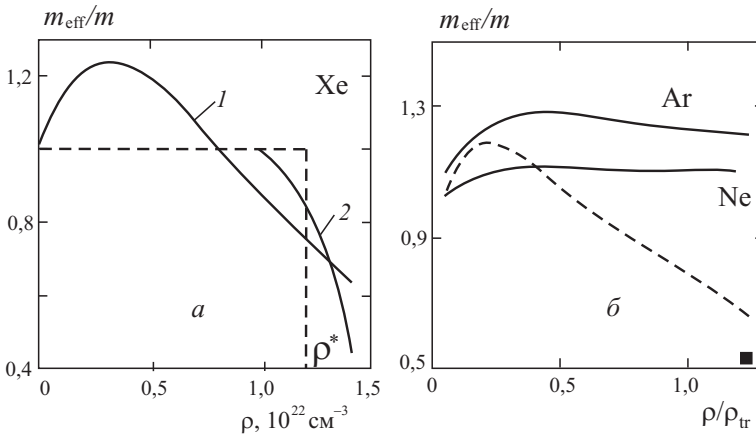


Рис. 6.8. Расчет приведенной эффективной массы [459, 461]: а – электрона в Хе (кривая 1), зависимость, полученная из измерений в [469, 470] (кривая 2); б – позитрона в Ne и Ar (сплошные линии) и электрона в Ar (штриховая линия), ■ – эксперимент для электрона в твердом Ar [499]

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.

Приведенная эффективная масса m_{eff}/m может как превышать единицу, так и быть меньше ее. Если во взаимодействии преобладает притяжение, то $m_{\text{eff}}/m \gg 1$. В противном случае $m_{\text{eff}}/m < 1$. Действительно эффективная масса позитрона в жидком натрии, измеренная в [498], равна $(1,9 \pm 0,4) m$, а вычисленная для твердого алюминия равна $1,1 m$ [488]. Результаты вычислений m_{eff}/m для позитрона в Ne и Ar приведены³ на рис. 6.8,б. 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 ячеичную структуру. При малых ρ данный расчет является интерполяционным.

Эффективная масса электрона в аргоне проходит при изменении плотности через 1 примерно там, где его длина рассеяния меняет знак. В твердом аргоне эффективная масса близка измеренной: $m_{\text{eff}}/m \simeq 0,28$ для широкого диапазона плотностей [469]; 0,48 [497], 0,55 [499], 0,65 [500] для твердого состояния; 0,55 в точке плавления [501]. Для сравнения $m_{\text{eff}}/m \simeq 0,2$ в твердом водороде [502].

В жидкостях благородных газов для позитрона измерения m_{eff} отсутствуют. Однако можно оценить m_{eff} по измеренной энергии связи атома позитрония в жидком Ar, $E_b = 2,5$ эВ [503]. По аналогии с атомом водорода энергия связи атома позитрония равна

$$E_b = \frac{Ry}{\epsilon^2} \frac{m^*}{m}, \quad m^* = \frac{m_{\text{eff}} m_{\text{eff}}^-}{m_{\text{eff}} + m_{\text{eff}}^-}, \quad (6.69)$$

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 $m_{\text{eff}}^- = 0,53$ [499] и вычисленное значение $m_{\text{eff}} = 1,3$, получим $E_b = 1,85$ эВ (против 2,5 эВ).

6.7. Заряды в диэлектрических кластерах

Кластеры и тонкие пленки благородных газов являются сравнительно простыми объектами теоретических исследований. Короткодействующий характер межатомного взаимодействия позволяет успешно моделировать подобные системы [382, 504–512]. Размерные эффекты, наблюдаемые в экспериментах [382] и [513–516],

³Некоторые рассчитанные значения m_{eff} приведены также в табл. 6.2.

имеют много общего с явлениями, обнаруженными в металлических кластерах и тонких пленках. Одной из актуальных задач, которой уделяется пристальное внимание, является определение энергии связи легких заряженных частиц в диэлектрических кластерах [517–523].

В гелии, поляризуемость атомов которого мала, инжектированные электроны захватываются только пузырьками [449, 450, 524–526]. Сравнительно недавно электронные пузырьки были обнаружены даже в микрокапельках гелия [527]. Взаимодействие же позитрона с атомом, вследствие отсутствия обменного взаимодействия, всегда носит характер притяжения. В [528] установлена возможность прилипания позитронов к атомам металлов. Позитронные кластеры экспериментально обнаружены во всех плотных инертных газах [455, 529].

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, 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 исследования позволили обнаружить кластеры ксенона, содержащие всего около десятка атомов, заряженных одним электроном [530]. Они имеют значительное время жизни и названы “критическими” кластерами. Такое название 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 материале с учетом первых размерных поправок, обусловленных кривизной поверхности [523]. Среди разнообразных теоретических подходов выделим два, предложенных в [518, 523] и [521], хорошо описывающих измерения в [530]. 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): .

$$\Delta F = -E_b + \Delta F_N, \quad (6.70)$$

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 [518, 523].

Для диэлектрических кластеров радиуса R энергия связи частицы E_b , по определению, равна работе по перемещению точечного заряда из центра кластера на бесконечность. В обзоре [523] обсуждается следующее выражение:

$$E_b = E_b^0 - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{эфф}} R^2}, \quad (6.71)$$

где E_b^0 – “классическая” энергия связи с учетом поправки Борна [531],

$$E_b^0 = -V_0 - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{e^2}{2R}. \quad (6.72)$$

$V_0 < 0$ – 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 (6.71) является кинетическая энергия частицы. Однако введение эффективной массы является некорректной процедурой, так как в этом случае последний член в правой части (6.71) должен выглядеть как $\hbar^2 k^2 / 2m_{\text{эфф}}$, 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.

Представляет интерес построение последовательной процедуры нахождения размерной зависимости энергии связи заряженных легких частиц в сферических диэлектрических кластерах. Как следствие механического равновесия, выявлено размерное сжатие и растяжение кластеров. Для расчета энергии связи электрона и позитрона, а также критических размеров упругих кластеров может быть применена теория псевдопотенциала. Подход, разработанный для нейтральных металлических кластеров В.В. Погосовым с соавторами [137, 138, 186], позволял учесть влияние саможатия 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. Это позволило [532–537] с хорошей точностью определить энергию связи зарядов в больших и очень маленьких кластерах.

6.8. Функционал плотности для заряженных кластеров

Рассмотрим кластер атомов в классическом плотном паре при температуре T с химическим потенциалом μ в объеме \mathcal{V} . Свободная энергия системы кластер-пар F является функционалом неоднородной атомной концентрации $\rho(r, R)$ [538, 539]. В рамках градиентного приближения свободная энергия нейтрального кластера может быть написана в виде

$$F[\rho] = \int d\mathbf{r} [f + g(\nabla\rho)^2], \quad (6.73)$$

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

$$\Omega_{\mathcal{V}}[\rho, \Psi] = F[\rho] - \mu \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r} |\nabla \Psi|^2 + \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |\Psi(\mathbf{r})|^2 v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \quad (6.74)$$

по вариациям неоднородной концентрации атомов $\rho(\mathbf{r})$ и волновой функции $\Psi(\mathbf{r})$ электрона / позитрона при соблюдении условий

$$\int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad \text{и} \quad \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N_t \gg 1, \quad (6.75)$$

где $v(\mathbf{r})$ – электрон/позитрон-атомный потенциал (размерности энергии), N_t – общее число атомов в объеме \mathcal{V} .

Варируя $\Omega_{\mathcal{V}}[\rho, \Psi]$ по $\Psi(\mathbf{r})$, получим уравнение Шредингера для нахождения волновых функций $\Psi(\mathbf{r})$ и спектра:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}), \quad (6.76)$$

где

$$V(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \quad (6.77)$$

является средним потенциальным полем, обусловленным взаимодействием заряженной частицы с атомами.

Для заданного профиля атомной концентрации $\rho(r, R)$ следует искать основное состояние в уравнении (6.76). Обозначим энергию частицы в равновесном состоянии как $E[\rho]$.

Варируя $\Omega_{\mathcal{V}}[\rho, \Psi]$ по ρ , получим уравнение Эйлера–Лагранжа

$$\mu(r, R) = \frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(r, R)} = \frac{\partial f}{\partial \rho} - \frac{\partial g}{\partial \rho} (\nabla \rho)^2 - 2g \left(\nabla^2 \rho + \frac{2}{r} \nabla \rho \right) + \int d\mathbf{r}' |\Psi(\mathbf{r}')|^2 v(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.78)$$

При совместном решении уравнений (6.78) и (6.76) 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 $\Omega = -PV$, где P – давление в объеме \mathcal{V} .

Потенциал $V(\mathbf{r})$ традиционно отображается в виде суммы короткодействующей и поляризационной компоненты:

$$V(\mathbf{r}) = T_0\delta(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' v_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}'), \quad (6.79)$$

где $\delta(\mathbf{r})$ – дельта-функция Дирака.

Короткодействующий вклад T_0 будет определен в уравнении (6.90). Для плотного кластера в разреженном паре последнее слагаемое в (6.79) 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 (6.78) можно решать, опустив в нем последнее слагаемое, отдельно от (6.76). Тем самым задача о стабильности заряженного кластера сводится к задаче о стабильности нейтрального кластера того же размера.

В первую очередь представляет интерес исследование состояние частицы в *однородном* кластере радиуса R [532–534].

6.9. Энергия прилипания в ячеечном приближении

Волновая функция электрона / позитрона в кластере, состоящем из N атомов, удовлетворяет уравнению Шредингера (6.76). С учетом дискретности атомов оно имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\Psi(\mathbf{r}) = -E_b\Psi(\mathbf{r}), \quad (6.80)$$

где $v(\mathbf{r})$ – потенциал взаимодействия частица–атом, $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$.

Разобьем условно кластер на N сферических ячеек Вигнера–Зейтца радиуса \bar{r} по числу атомов. Ячеечный muffin-tin потенциал $v_{\text{WS}}(\mathbf{r})$ 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

$$V_{\text{out}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \mathbf{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (6.81)$$

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 (6.81) в виде

$$\begin{aligned} V_{\text{out}}(\mathbf{r}) &= -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \int d\mathbf{r}' \mathbf{E}_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \\ &= -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \int d\mathbf{r}' \nabla \phi_m \nabla \phi_0, \end{aligned} \quad (6.82)$$

где $\phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – электростатический потенциал электрона в диэлектрической сфере [292]:

$$\phi_m = \frac{-e}{\varepsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{-e}{\varepsilon} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\varepsilon - 1)(k + 1)}{k(\varepsilon + 1) + 1} (rr')^k R^{-2k-1} P_k(\cos \theta), \quad (6.83)$$

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. 6.9,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 простейшем виде: $h(r) = 0$ при $r < \sigma$; 1 при $r > \sigma$, где σ – параметр потенциала Леннарда–Джонса “6 – 12”, $\sigma > \bar{r}$. Далее, используя интегральную теорему Грина, получим

$$\begin{aligned} V_{\text{out}}(\mathbf{r}) &= \\ &= -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \left(\oint_{S_\sigma} d\mathbf{S} \phi_m \nabla \phi_0 + \oint_{S_R} d\mathbf{S} \phi_m \nabla \phi_0 - \int d\mathbf{r}' \phi_m \nabla^2 \phi_0 \right). \end{aligned} \quad (6.84)$$

Первый и второй интегралы берутся по поверхностям радиуса σ и R соответственно, третий интеграл – по объему между этими

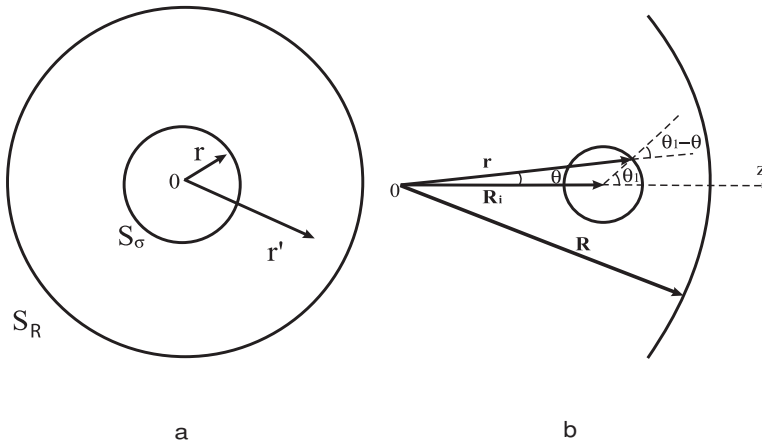


Рис. 6.9. Схема для вычисления энергии поляризационного взаимодействия электрона/ позитрона, помещенного в центрированную ячейку Вигнера–Зейтца, с остальными атомами сферического кластера (а); б – схема для вычисления поверхностных интегралов i -й ячейки в теории возмущений [532–534]

поверхностями. Третий 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 (6.84) для случая, когда частица находится в центральной ячейке (рис. 6.9,а) приводит к следующему результату:

$$V_{\text{out}}(r, R) = V_{\text{out}}(0, \infty) \left[1 - \frac{\sigma}{R} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k+1}{2k+1} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{2k} - \frac{2\varepsilon + 4}{3(\varepsilon + 2)} \frac{\sigma}{R} \left(\frac{r}{R}\right)^{2k} \right], \quad (6.85)$$

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 [463].

При $R = \infty$ и $k = 1, 2$ выражение (6.85) совпадает с соответствующим результатом работы [458]. 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 (6.85)

$$U_0(R) = V_{\text{out}}(0, \infty) \left(1 - \frac{\sigma}{R}\right), \quad (6.86)$$

тем самым выделив координатную зависимость потенциального профиля. Тогда уравнение (6.80) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N [v_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + U_{\text{env}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \Psi(\mathbf{r}) = \\ = -[E_b + U_0(R)] \Psi(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (6.87)$$

а $U_0(R)$ рассматривать как поляризационный сдвиг уровня энергии.

Предположим, что потенциальное поле обладает “средней” трансляционной симметрией [479]. Тогда, как это принято в теории конденсированного состояния, удобно представить $\Psi(\mathbf{r})$ в виде произведения двух функций

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi_c(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}). \quad (6.88)$$

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

$$u(\mathbf{r}) = u_{\text{WS}}, \quad r < \bar{r}. \quad (6.89)$$

Решение задачи для частицы в центральной ячейке позволяет 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. (6.79)). Она является собственным решением уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u_{\text{WS}}(r) + [v_a(r) + U_{\text{env}}(r)] u_{\text{WS}}(r) = T_0(R) u_{\text{WS}}(r) \quad (6.90)$$

с граничным условием

$$\nabla u_{\text{WS}}(r)|_{r=\bar{r}} = 0, \quad (6.91)$$

то есть $u_{\text{WS}}(r)$ ведет себя как плоская волна на границе ячейки. Решение уравнения (6.90) может быть упрощено путем замены потенциального профиля в ячейке на второе граничное условие

$$u_{\text{WS}}(r)|_{r=L(R)} = 0. \quad (6.92)$$

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 §6.2. В этом случае при ее определении используется потенциал окружения $U_{\text{env}}(r, \infty)$. Следует отметить, что длина рассеяния электрона L на атомах Ag, Kr, Xe отрицательна по величине, а в их конденсатах становится положительной, для позитрона же она всегда остается отрицательной. Ее размерная зависимость может быть определена аналогичным образом, привлекаемая $U_{\text{env}}(r, R) = V_{\text{out}}(r, R) - U_0(R)$ (см. (6.85)). Оказывается, что $L(R) = L(\infty) + O(1/R^3)$.

Подстановка выражения для волновой функции электрона

$$u_{\text{WS}}(r) = \frac{A}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sin\{q_0[r - L(R)]\}}{q_0 r} \quad (6.93)$$

во второе граничное условие дает, как известно, уравнение (6.46) для нахождения величины $T_0(R) = \hbar^2 q_0^2 / 2m$ (аналогичная процедура для позитрона дает (6.46)). Ее размерная зависимость автоматически устанавливается по зависимости $L(R)$:

$$T_0(R) = T_0(\infty) + O(1/R^3). \quad (6.94)$$

В дальнейшем будем пренебрегать этой слабой размерной зависимостью в T_0 . Для удобства анализа введем оптическое приближение

$$\frac{q_0^2}{2} = \frac{3L}{2\bar{r}^3}, \quad (6.95)$$

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 (6.88) и (6.90) в уравнение (6.87), которое после простых преобразований может быть переписано в виде

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_c(\mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)}{u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)} \nabla \psi_c(\mathbf{r}) = \\ = -[E_b + V_0(R)] \psi_c(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (6.96)$$

Величина

$$V_0(R) = U_0(R) + T_0(R) \quad (6.97)$$

при $R = \infty$ совпадает с энергией “дна зоны проводимости” частиц, инжектированных в безграничный диэлектрик,

$$V_0(R) = V_0(\infty) + \frac{3}{2} \frac{\alpha e^2}{\bar{r}^3 R} f_L + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \quad (6.98)$$

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 (6.72).

Уравнение (6.96) содержит “потенциальный профиль” в виде перекрестного члена. Перекрестный член в (6.96) может быть учтен по теории возмущений. Ранее подобная процедура выполнялась с целью определения энергии основного состояния и эффективной массы электронов [486, 487] и позитронов [488] в безграничных металлах. Дж. Бардин [486] строил теорию возмущения на базе ячеечных волновых функций, а $\psi_c(\mathbf{r})$ выбиралась в виде плоской волны. П. Кубика и М.Дж. Стотт [488] использовали разложение $\psi_c(\mathbf{r})$ по плоским волнам в кристалле. В нашем случае ситуация иная. Внимание акцентировано на граничных условиях для $\psi_c(\mathbf{r})$ на поверхности, что приводит к дискретному энергетическому спектру частицы.

6.10. Расчет энергии связи по теории возмущений

В этом параграфе мы рассмотрим энергию частицы в потенциальной яме достаточно большой глубины $V_0(R) < 0$, чтобы задача по нахождению спектра была близка к случаю бесконечно глубокой ямы. Тогда граничное условие в уравнении (6.96) имеет вид

$$\psi_c(r)|_{r=R} = 0. \quad (6.99)$$

Удобно разложить $\psi_c(\mathbf{r})$ по базису волновых функций бесконечно глубокой ямы и выразить энергию связи по теории возмущения:

$$E_b = -V_0(R) - \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} + E^{(1)} + E^{(2)} \right), \quad (6.100)$$

где в качестве возмущения в (6.96) выбран оператор

$$\delta V(r) = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)}{u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)} \nabla. \quad (6.101)$$

Диагональный матричный элемент представляет собой поле $\delta V(r)$, усредненное по основному состоянию с квантовыми числами $n = 1$, $l = 0$

$$E^{(1)} = \langle \delta V(r) \rangle = \int_{r < R} d\mathbf{r} \psi_1(r) \delta V(r) \psi_1(r), \quad (6.102)$$

где

$$\psi_{n,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{2}{R}} \frac{\sin(n\pi r/R)}{r}. \quad (6.103)$$

Непосредственная оценка для $E^{(1)}$ дает неожиданный результат:

$$\langle \delta V(r) \rangle \approx \left\langle \left(\bar{r} \frac{\nabla u_{\text{WS}}}{u_{\text{WS}}} \right) (R\psi_1 \nabla \psi_1) \right\rangle \approx \frac{\hbar^2}{m\bar{r}^2} \frac{\bar{r}}{R}, \quad (6.104)$$

где угловые скобки обозначают интегрирование по объему кластера.

Такая оценка, казалось бы, указывает на нарушение иерархии в разложении (6.100), так как, на первый взгляд, $E^{(1)}$ имеет порядок $1/(\bar{r}R)$, в то же время предыдущий член порядка $1/R^2$. Однако интегрирование по углам в (6.102) приводит к появлению дополнительного множителя, пропорционального произведению $\xi(\bar{r}/R)$, то есть к другому малому параметру [532, 533].

Вследствие того, что возмущение $\delta V(r)$ происходит на масштабе ячейки, удобно в (6.102) перейти к интегрированию по ячейке и воспользоваться формулой Грина:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int_{L < |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| < \bar{r}} d\mathbf{r} \nabla \{ \ln [u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)] \} \nabla \psi_1^2(r) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \oint_{S_i} d\mathbf{S} \nabla \psi_1^2(r) \sum_{i=1}^N \{ \ln [u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)] \} |_{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| = \bar{r}} - \\ &\quad - \int_{L < |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| < \bar{r}} d\mathbf{r} \{ \ln [u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)] \} \nabla^2 \psi_1^2(r) \}. \quad (6.105) \end{aligned}$$

Для дальнейших вычислений в (6.105) используем следующий прием.

Разложим медленно меняющуюся на масштабе ячейки, например $\psi^2(r)$, в градиентный ряд вблизи каждого значения \mathbf{R}_i :

$$\begin{aligned} \psi^2(r) &= \psi^2(r)|_{r=R_i} + \nabla\psi^2(r)|_{r=R_i} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \\ &+ \frac{1}{2}\nabla^2\psi^2(r)|_{r=R_i} \cdot (r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{R}_i + R_i^2) + \dots \end{aligned} \quad (6.106)$$

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:

$$\begin{aligned} \nabla\psi^2(r)|_{R_i \gg \bar{r}} &= \left[\frac{d\psi^2(R_i)}{dR_i} + \frac{d^2\psi^2(R_i)}{dR_i^2} \frac{\bar{r}}{R_i} \right] \frac{\mathbf{r}}{r} = \\ &= \frac{d\psi^2(R_i)}{dR_i} \left[1 + O\left(\frac{\bar{r}^2}{R_i^2}\right) \right] \frac{\mathbf{r}}{r} \end{aligned} \quad (6.107)$$

и в том же приближении

$$\nabla^2\psi^2(r)|_{R_i \gg \bar{r}} = \nabla^2\psi^2(r)|_{r=R_i} + O(\bar{r}^3/R_i^3). \quad (6.108)$$

Используя эти выражения, запишем для $E^{(1)}$:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \left[\frac{d\psi_1^2(R_i)}{dR_i} (\ln u_{\text{WS}})|_{\bar{r}} \times \oint_{S_i} d\mathbf{S} \frac{\mathbf{r}}{r} - \right. \\ &\quad \left. - \nabla^2\psi_1^2(r)|_{r=R_i} \times \int_i d\mathbf{r} \ln u_{\text{WS}} \right], \end{aligned} \quad (6.109)$$

где

$$(\ln u_{\text{WS}})|_{\bar{r}} = -\frac{3}{2}(\xi - \xi^2) + O(\xi^3). \quad (6.110)$$

Как выясняется, оба члена в правой части (6.109) являются конструируемыми.

Интеграл по поверхности i -й ячейки берется точно при произвольном значении \mathbf{r} (рис. 6.9,б),

$$\begin{aligned} \oint_{S_i} d\mathbf{S} \frac{\mathbf{r}}{r} &= 2\pi\bar{r}^2 \int_0^\pi d\theta \cos(\theta_1 - \theta) \sin \theta_1 = \\ &= 2\pi\bar{r}^2 \begin{cases} 1 - \frac{1}{3}\frac{R_i}{\bar{r}}, & r < \bar{r}, \\ \frac{2}{3}\frac{\bar{r}}{R_i}, & r > \bar{r}, \end{cases} \end{aligned} \quad (6.111)$$

то есть угловое интегрирование при $R_i \gg \bar{r}$ дало дополнительную степень \bar{r}/R_i . Переходя от суммирования к интегрированию в (6.109), учитывая множитель \bar{r}/R_i из (6.111) и выражение (6.103) для $\psi_1(r)$, имеем

$$\sum_{i=1}^N \frac{d\psi_1^2}{dR_i} \frac{1}{R_i} = \frac{3}{4\pi\bar{r}^3} \int_0^R dr 4\pi r^2 \frac{d\psi_1^2(r)}{dr} \frac{1}{r} = -\frac{3}{2\bar{r}^3 R^2} C_0, \quad (6.112)$$

$$C_0 = -\int_0^\pi dy \left(\frac{\sin 2y}{2y} - \frac{\sin^2 y}{y^2} \right) = 0,709. \quad (6.113)$$

Второй член в (6.109) 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 (6.111) и (6.112), имеем

$$E^{(1)} = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} [(\xi - \xi^2) C_1 + O(\xi^3)] + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \quad (6.114)$$

где $C_1 = 12C_0/\pi$. К числу отброшенных членов в квадратной скобке (6.114) 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, $u_{\text{вс}}(r < |L|) = 0$.

Во втором порядке теории возмущений

$$E^{(2)} = \sum_{n,l} \frac{\langle n, l | \delta V | 1, 0 \rangle \langle 1, 0 | \delta V | n, l \rangle}{E_{1,0} - E_{n,l}}, \quad (6.115)$$

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 (6.115) с $n > 1$ оказался хорошо сходящимся, поэтому удержаны члены до $n = 4$.

Выражение для $E^{(2)}$ имеет вид

$$E^{(2)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} [\xi^2 C_2 + O(\xi^3)] + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \quad (6.116)$$

где постоянная $C_2 = 0.093(8/\pi)^2$ вычислена аналогичным образом как и C_1 . Для этого при интегрировании недиагональных матричных элементов взяты известные функции (6.103).

Суммируя результаты (6.100), (6.114) и (6.116), записываем энергию связи частицы в компактном виде:

$$E_b = E_b^0 - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} (1 - \xi C_1 + \xi^2 C_3) + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \quad (6.117)$$

где $C_3 = C_1 + C_2$.

Оригинальное выражение (6.117) было получено В.В. Погосовым и И.Т. Якубовым в [532]. Напомним, что в кластерах, содержащих большое число атомов, локализованные квантовые частицы считаются почти свободными.

Обсудим иерархию неравенств, соответствующую границам применимости формулы (6.117). Оценки выполнены для электрона 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. (6.86)) должна быть малой величиной, что соответствует $R \gg \sigma$ или числу атомов в рассматриваемом кластере $N \gg 4$.

Следующее неравенство $|T_0| = 3\hbar^2 |L|/(2m\bar{r}^3) \gg \hbar^2 \pi^2/(2mR^2)$ соответствует $N \gg (\pi^2 \bar{r}/3|L|)^{3/2}$, 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 $3\hbar^2 \pi^2/2mR^2$. Это соблюдается при $N \ll 8 \times 10^4$. По этим оценкам можно установить границы применимости формулы (6.117) 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 (6.117) имеют порядок \bar{r}^3/R^3 , 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 (6.117). Он составляет значительную величину, порядка 40 %. Подобный вклад для позитрона имеет противоположный знак, так как для него $\xi < 0$!

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 (6.112) провести интегрирование от $(R - x)$ до R . В результате вклад от ячеек размещенных в слое толщиной x вблизи поверхности кластера имеет величину 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 (6.109) (см. обсуждение после формулы (6.112)). Для проверки справедливости использования граничного условия исследовался [532, 533] более реальный случай. Кластер-электронный потенциал, по-прежнему, моделировался прямоугольной ямой радиуса R , но уже конечной глубины $V(R) < 0$. Рассчитывались волновые функции и спектр, включая первый порядок теории возмущения. При этом в (6.117) 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 (6.71) и (6.117) следуют из теории Бардина [486] для больших систем. Невзирая на это, оба дают разную размерную зависимость энергии связи. Применение (6.117) ограничено случаем большого кластера, когда и длина свободного пробега частицы в жидкости (а это десятки ангстрем), и длина волны электрона близки к радиусу кластера. Использование же (6.71) предполагает использование эффективной массы, которая может быть корректно вычислена и введена в теорию, только если длина свободного пробега много меньше радиуса кластера.

На рис. 6.10 представлены размерные зависимости энергий связи, рассчитанные по (6.71) и (6.117) для кластеров Ar, заряженного позитроном и кластеров Xe и Kr, заряженных электроном. Принципиальная разница между состоянием электрона и позитрона в данной среде заключается в величине эффективной массы и знаке длины рассеяния. Выражение (6.117) предсказывает меньшие

значения критических размеров электронных кластеров Xe_N^- , поэтому и обладает несомненным преимуществом перед (6.71).

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 локализованной квантовой частицей, находящейся в связанном состоянии. Можно 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 (6.70) и находить минимум ΔF при заданном R независимо от присутствия заряженной частицы.

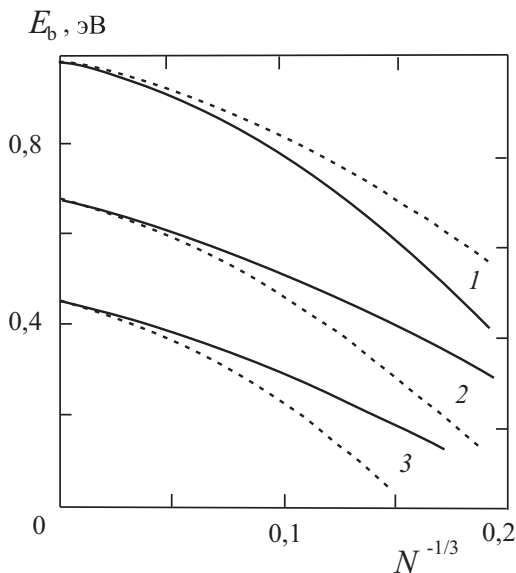


Рис. 6.10. Энергия связи $E_b(N)$, вычисленная по (6.71) и (6.117) (штриховая и сплошная линии, соответственно) для: 1 – Ar_N^+ , 2 – Xe_N^- , 3 – Kr_N^- [535]

6.11. Функционал плотности для нейтрального кластера

Рассмотрим задачу о равновесном распределении атомов в большом нейтральном кластере [536, 537].

По определению, удельная поверхностная свободная энергия γ и поверхностное натяжение τ (или поверхностное напряжение для твердого тела) задаются выражениями

$$\gamma = \frac{1}{A} \{ F[\rho(r, R)] - F[\rho_0^+] \theta(r - R) - F[\rho_0^-] \theta(R - r) \} \quad (6.118)$$

и (1.53), где A – площадь "эквимолекулярной поверхности" кластера.

Ее радиус определяется условием

$$\int_0^\infty dr 4\pi r^2 [\rho(r, R) - \rho_0^+ \theta(r - R) - \rho_0^- \theta(R - r)] = 0, \quad (6.119)$$

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 (1.60) 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 (6.78) и (6.119), получим набор уравнений для ρ_k и μ_k .

Уравнения (6.78) и (6.119) для $k = 0, 1, 2$ имеют вид

$$\mu_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \rho_0} - \frac{\partial g_0}{\partial \rho_0} (\nabla \rho_0)^2 - 2g_0 \nabla^2 \rho_0, \quad (6.120)$$

$$\begin{aligned} \mu_1 = \frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0^2} \rho_1 - 2 \frac{\partial g_0}{\partial \rho_0} (\nabla \rho_0 \nabla \rho_1 + \rho_1 \nabla^2 \rho_0) - \\ - \frac{\partial^2 g_0}{\partial \rho_0^2} \rho_1 (\nabla \rho_0)^2 - 2g_0 (\nabla^2 \rho_1 + 2\nabla \rho_0), \end{aligned} \quad (6.121)$$

$$\mu_2 = \frac{1}{2} \frac{\partial^3 f_0}{\partial \rho_0^3} \rho_1^2 + \frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0^2} \rho_2 + \text{градиентные слагаемые}, \quad (6.122)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx [\rho_0(x) - \rho_0^+ \theta(-x) - \rho_0^- \theta(x)] = 0, \quad (6.123)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx [\rho_1(x) - 2x\rho_0^+ \theta(-x) - 2x\rho_0^- \theta(x)] = 0. \quad (6.124)$$

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 (6.120) и (6.121) 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”

$$\langle \mu(x) \rangle = -\frac{1}{\rho_0^+ - \rho_0^-} \int_{-\infty}^{\infty} dx \mu(x) \nabla \rho_0,$$

$$\langle \langle \mu(x) \rangle \rangle = -\frac{1}{\rho_1^+ - \rho_1^-} \int_{-\infty}^{\infty} dx \mu(x) \nabla \rho_1. \quad (6.125)$$

Как и для жидких металлических кластеров, после громоздких преобразований выведены правила сумм, аналогичные полученным ранее в рамках теории Ван-дер-Ваальса для простой жидкости [99, 399], где было использовано приближение $g_0 = \text{const}$:

$$\gamma_0 = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx g_0 (\nabla \rho_0)^2, \quad \gamma_1 = 4 \int_{-\infty}^{\infty} dx x g_0 (\nabla \rho_0)^2. \quad (6.126)$$

Из уравнений (6.120)-(6.121) и (6.125) следуют выражения

$$\mu_1^\pm = \rho_1^\pm \frac{\partial^2 f_0^\pm}{\partial \rho_0^{\pm 2}}, \quad \langle \mu_1 \rangle (\rho_0^+ - \rho_0^-) = 2\gamma_0 \quad (6.127)$$

и

$$\mu_2^\pm = \frac{1}{2} \rho_1^{\pm 2} \frac{\partial^3 f_0^\pm}{\partial \rho_0^{\pm 3}} + \rho_2^\pm \frac{\partial^2 f_0^\pm}{\partial \rho_0^{\pm 2}}, \quad (6.128)$$

$$\langle \mu_2 \rangle (\rho_0^+ - \rho_0^-) + \frac{1}{2} \langle \langle \mu_1 \rangle \rangle \left(\frac{\rho_0^{+2} \mu_1^+}{B_0^+} - \frac{\rho_0^{-2} \mu_1^-}{B_0^-} \right) = 2\gamma_1, \quad (6.129)$$

где $\mu^+ \equiv \mu(x = -\infty)$, $\mu^- \equiv \mu(x = +\infty)$, и $B_0^\pm = \rho_0^{\pm 2} \partial^2 f_0^\pm / \partial \rho_0^{\pm 2} \equiv \rho_0^{\pm 2} f_0^{\pm \prime\prime}$ является объемным модулем сжатия (или обратной изотермической сжимаемостью) жидкости (+) и пара (-), соответственно. В частности, выражение (6.127) определяет размерную поправку к “работе выхода атомов” или энергии когезии $\varepsilon_{\text{coh}}(R) = \varepsilon_{\text{coh}0} + \varepsilon_{\text{coh}1}/R$, где $\varepsilon_{\text{coh}1} = -2\gamma_0/(\rho_0^+ - \rho_0^-)$.

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 (6.129) и после тривиальных преобразований получим точные выражения:

$$\rho_1^+ = 2\gamma_0 \frac{\rho_0^{+2}}{B_0^+(\rho_0^+ - \rho_0^-)}, \quad (6.130)$$

$$\rho_2^+ = \rho_1^+(\delta_\gamma - \chi), \quad (6.131)$$

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 (1.53) следует, что

$$\tau(R) = \tau_0 \left(1 + \frac{\delta_\gamma}{2R} \right). \quad (6.132)$$

Величины ρ_1 и ρ_2 , фигурирующие в (6.130) и (6.131), 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 (6.130) близка к половине первого боровского радиуса $a_0 = \hbar^2/me^2$, таким образом давая некую “фундаментальную длину” (см. табл. 6.2).

Атомная концентрация в объеме кластера увеличивается на ρ_1^+/R по сравнению с ρ_0^+ , то есть со случаем плоской поверхности ($R \rightarrow \infty$). Сжатие материала обусловлено конечной кривизной поверхности объекта, которая и создает дополнительное давление $2\gamma_0/R$. Следующая концентрационная поправка ρ_2^+/R^2 имеет отрицательный знак [536, 537]. Это свидетельствует о спонтанном растяжении, которое появляется в членах порядка $1/R^2$.

Знак коэффициента δ_γ в (6.131) может быть установлен следующим образом [378]. Реакция кластера на уменьшение его размеров соответствует принципу Ле-Шателье. Учитывая размерную зависимость поверхностной энергии, дополнительное давление внутри сферического кластера будет $2\gamma(R)/R$, 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 [530], далее можно ограничиться исследованием системы кластер-вакуум. В этом случае давление пара равно нулю, поэтому необходимо принять $\rho_0^- = 0$ в (6.130) и сделать замену $\gamma(R) \rightarrow \tau(R)$ [10]. Для простоты можно предположить, что в (6.132) $\tau_0 = \gamma_0$ (см. обсуждение в [82]). Как следует из уравнения (6.132), в поправке ρ_2^+/R^2 , определяемой выражением (6.131), “поверхностный вклад” уменьшается в два раза.

Вначале определяется “размерный коэффициент” $\delta_\gamma = c_1 + c_2$ в (6.131) для вычисления⁴ $\rho_2^+ = \rho_1^+(\frac{1}{2}\delta_\gamma - \chi)$. Из полуэмпирического правила Френкеля–Легмюра и определений энергии образования вакансии, и энергии когезии [384] следует результат $c_1 = +0.5\bar{r}_0$. Переопределение “эквимолекулярной поверхности” для икосаэдра [381] дает $c_2 = -1.32\bar{r}_0$ и поэтому $\delta_\gamma = -0.82\bar{r}_0$ (см. обсуждение в [379, 384] знака величины δ_γ). Непосредственное вычисление третьей производной свободной энергии по плотности для χ в (6.131) 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 для изотермической сжимаемости

$$S_{k=0} = \rho_0^+ k_B T / B_0^+, \quad (6.133)$$

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 [413], определяем d , а затем χ . Это позволяет переписать уравнение (6.131) с разумной точностью в следующем виде:

$$\rho_2^+ = -\zeta \bar{r}_0 \rho_1^+, \quad (6.134)$$

⁴Фактически c_1 соответствует величине δ'_γ из (4.102), уточненной для определенной упаковки кластера.

Таблица 6.2. Величины $L(\bar{r}_0)$, V_0 и m_{eff} , использованные для оценки энергии связи $E_b(N)$ электрона и позитрона [536, 537]. (Данные для \bar{r}_0 и структурного фактора $S_{k=0}$ взяты из [413]. Длина рассеяния позитрона на атоме гелия $L_0 = -0,48a_0$, необходимая для расчета $L(\bar{r}_0)$, взята из [543])

	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

где ζ , по-видимому, является безразмерной “универсальной” константой (табл. 6.2). Для малых кластеров величины ρ_1^+ и ρ_2^+ сравнимы друг с другом, поэтому *самосжатие* и *саморастяжение* могут заметно конкурировать друг с другом.

Отметим, 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 (рис. 6.7 и табл. 6.2). Для простоты вычислений $E_b^0(\rho)$ (6.72) 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. 6.11 представлена энергия связи электрона в кластерах Хе и Кг и позитрона в Ар, рассчитанная по формуле (6.117), 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 [521, 523].

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 .

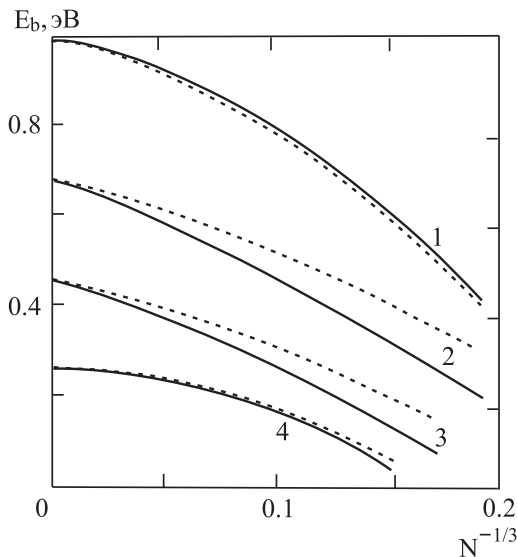


Рис. 6.11. Энергия связи $E_b(N)$ частиц в жестком и упругом кластерах (штриховая и сплошная линии, соответственно), вычисленная по (6.117) для: 1 – Ar_N^+ , 2 – Xe_N^- , 3 – Kr_N^- , 4 – He_N^+ [536, 537]. Для критических кластеров $\text{Xe}_{N^*}^-$ эксперимент [530] указывает на значение $N^* = 5 - 8$.

Поэтому E_b больше для самосжатых кластеров чем для жестких. Для He_N^+ такая корреляция нарушается. Это отражается также в результатах для критических позитронных кластеров (табл. 6.3). 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 (6.74). Внутреннее давление в кластере можно представить в виде суммы

$$P_{\text{intr}} = \frac{2\tau(R)}{R} + P_q[\Psi(r), \rho(r)], \quad (6.135)$$

Стабильность кластера в представлении сплошной среды задается условием $P_{\text{intr}} > 0$. Давление P_q , обусловленное избыточной квантовой частицей, определяется производной энергии частицы по объему кластера dE/dV_{cl} , где $E = -E_b$ определяется уравнением (6.117), $V_{cl} = 4\pi R^3/3$. 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:

$$P_q \rightarrow \left\{ -\frac{e^2}{8\pi R^4} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} - \frac{\hbar^2 \pi}{4mR^5} (1 - \xi C_1) \right\}. \quad (6.136)$$

Первое слагаемое в (6.136) соответствует нормальной электрострикции, а второе — квантовому давлению локализованной частицы. Таким образом, получен аналог уравнения Томпсона [541]. Давление P_q приводит к дополнительному аддитивному изменению атомной плотности на $\Delta\rho_q = \rho_0 P_q / B_0^+$. С уменьшением размера кластера частица “выталкивается” из кластера и локализуется в поверхностном состоянии. В этом случае второй член в (6.136) 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.

6.12. Критический размер заряженного кластера

Покажем [535–537], что размеры критических кластеров определяются присутствием поверхностных состояний, наличие которых обычно игнорируется.

Рассмотрим основное состояние квантовой частицы, локализованной в малом кластере. В этом случае формула (6.117) неприменима и энергию связи следует искать из решения уравнения (6.76), переписанного для радиальной волновой функции

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} - \frac{2m}{\hbar^2} [E_b + V(r)] u(r) = 0, \quad (6.137)$$

где потенциал $V(r) \equiv V(R, r)$, $u(r) = r\Psi(r)$, $\Psi(r)$ - 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 радиуса 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 [518]. 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 (6.137) напоминает электрон-ионный псевдопотенциал Хейне–Абаренкова для металла и может быть записан следующим образом

$$V(r) = \begin{cases} -E_b^0, & r < R, \\ V_p(R + \bar{r}/2), & R < r < R + \bar{r}/2, \\ V_p(r), & r > R + \bar{r}/2, \end{cases} \quad (6.138)$$

где используется стандартное обрезание поляризационного хвоста для $R < r < R + \bar{r}/2$,

$$V_p(r) = -\frac{e^2 \varepsilon - 1}{2 \varepsilon + 1} \frac{R}{r^2} \left\{ \frac{R^2}{r^2 - R^2} - \frac{1}{\varepsilon + 1} \left[\ln \left(\frac{r^2}{r^2 - R^2} \right) - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k(k\varepsilon + k + 1)} \left(\frac{R}{r} \right)^{2k} \right] \right\}, \quad r > R. \quad (6.139)$$

Псевдопотенциал (6.138) 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 (6.137), 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 Ar) (см. рис. 6.7), а с учетом борновской размерной поправки и самосжатия в малых кластерах она становится даже положительной, то есть 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 Ar 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):

$$\frac{m}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dr r |V(r)| = I^*. \quad (6.140)$$

Для различных потенциалов, обычно используемых в ядерной физике, величина I^* меняется в пределах от $\pi^2/8$ до 1.6 [542]. Используя, например, значения $I^* = \pi^2/8$ можно решить уравнение (6.140) относительно R^* или, что то же самое, относительно N^* . Обозначим эти величины как N_1^* . Такие оценки указывают на возможность стабилизации электронных кластеров при $N_1^* > 4, 9$ и 28 для жестких и при $N_1^* > 6, 13$ и 78 для упругих кластеров Хе, Кг и Аг, соответственно.

Отсутствие обменного (отталкивающего) взаимодействия создает более выгодные условия для локализации позитрона. Аналогичные вычисления для позитронов дают $N_1^* > 4, 18$ и 19 для жестких кластеров Аг, Не и Хе, соответственно. В этих средах зависимость $V_0(\rho)$ является очень слабой и поэтому самодеструкция существенно не влияет на энергию связи локализованной античастицы. Интересно отметить разное влияние размерных эффектов в Аг по сравнению с Не и Хе. Самосжатие приводит к положительному сдвигу энергетического уровня позитрона в Ar_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 заменить на прямоугольный. Поэтому эти оценки для

Таблица 6.3. Число атомов в критических кластерах, заряженных одним электроном (-) или позитроном (+). (Величина N_T (второй столбец) найдена из решения (6.137) (при условии $E_b = k_B T$). Перебором N в том же уравнении находилось минимальное положительное, близкое к нулю, значение E_b (третий столбец). N_I^* определялась из условия (6.140) [536, 537].)

Кластер	жесткий				упругий			
	N_T	E_b [мэВ]	N^*	N_I^*	N_T	E_b [мэВ]	N^*	N_I^*
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	$2 \cdot 10^{-5}$	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	$5 \cdot 10^{-4}$	20	19	22	0,02	20	18...19

Ne_N и He_N близки к реалистическим вычислениям (табл. 6.3).

Размеры критических кластеров N^* и реальную энергию связи квантовой частицы, можно рассчитать посредством численного решения волнового уравнения (6.137) с соответствующими граничными условиями [535–537]. На сравнительно больших расстояниях от поверхности кластера $r/R \rightarrow \infty$ потенциал является чисто поляризационным. Для удобства решения уравнения (6.137) принимаем $V_p(r) = 0$, для $r > R + a$, то есть граничное условие теперь из $r = \infty$ перемещается в $r = R + a$. Для a принималась величина $7R$, для которой $|V(R + a)| \approx 1$ мэВ. Так как в области $r > R + a$ волновая функция имеет исключительно 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. 6.3 и представлены на рис. 6.12.

Численное решение уравнения (6.137) 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 подавляется

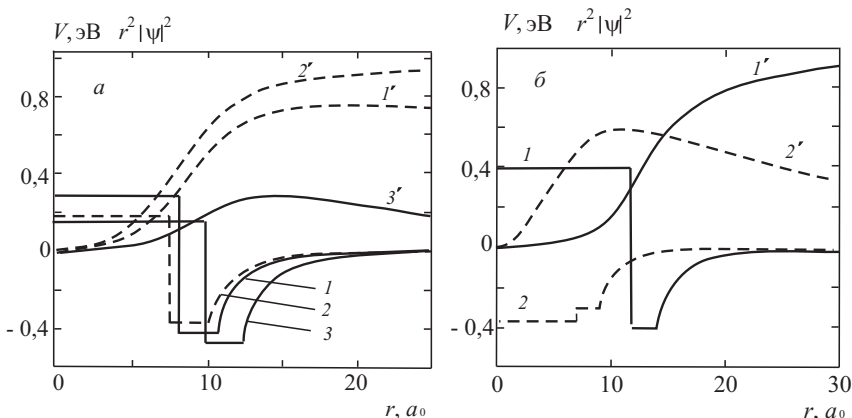


Рис. 6.12. Псевдопотенциал $V(r)$ (кривые 1, 2, 3) и радиальное распределение концентрации локализованной частицы $|u(r)|^2 = r^2|\Psi(r)|^2$ (произвольные единицы, кривые 1', 2', 3') для: а – критического упругого Xe_5^- (сплошные линии 1, 1'), критического жесткого Xe_4^- (штриховые линии 2, 2'), “термического” кластера Xe_9^- (сплошные линии 3, 3'); б – критического упругого Ar_{24}^+ (сплошные линии 1, 1'), критического упругого Ar_5^+ (штриховые линии 2, 2') [536, 537]

саморастяжением, этот эффект достигается большой величиной производной $dV_0/d\rho$.

Интересно сравнить величины N^* и N_T^* . Можно заметить, что $N^* < N_T^*$. Это связано с тем, что условие (6.140) в действительности подразумевает $V(r) < 0$. Однако для электронных кластеров $V(r) > 0$ при $r < R$ и $V(r) < 0$ для $r > R$, то есть внутри кластера потенциал имеет вид барьера. Поэтому “положительные” и “отрицательные” вклады в (6.140) компенсируют друг друга. Выполнение равенства в (6.140) 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 $E_b = k_B T$ (табл. 6.3). 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 $N^* = 5 - 8$ [530], но отличаются от результатов теории [523] для твердых Хе, Кг и Аг - 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 прогноз критических параметров N^* в [521, 523] рассматривается нами как случайный.

Удобство использования понятия давления и поверхностного натяжения для кластеров состоящих из нескольких атомов, позволяет построить четкую картину физических процессов и всегда привлекало своей простотой, хотя и является дискуссионным [544]. В современных расчетах [149, 545, 546] 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 [442, 547]. Эти вычисления накладывают ограничения на возможную температуру кластеров, стабильность которых определяется конкуренцией потенциальной энергии атомов 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 [547] 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. Вычисления для аналогичных кластеров с атомной плотностью, соответствующей твердому состоянию (то есть более низким температурам) дают 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 [528]. Для инертных газов псевдопотенциальные методы решения этой задачи были развиты ранее ([548]). 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 подобен виду потенциала для позитрона в металлах с отрицательной работой выхода (см. рис. 2.5). Это делает возможным применение данного метода для определения энергии связи позитрона в большом металлическом кластере.

Предложенная теория основана на информации о длине рассеяния электрона/позитрона в жидкости, потенциале Ленарда-Джонса и не использует подгоночных параметров. Развита теория функционала плотности для конечных классических систем, из которой следуют эффекты спонтанного сжатия и растяжения, возникающие вследствие 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. Результаты данного исследования могут быть использованы в позитронной диагностике ультрадисперсных сред и, возможно, в нанотехнологиях.

6.13. Кинетика локализации электронов и позитронов в неоднородных средах

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 описана в [159]. В [526, 549] 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 падает 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 представляет последний из этих механизмов, суть которого заключена в следующем. В гелии, неоне, водороде флуктуации разряжения – пузырьки рассеивают электрон как потенциальные ямы. Это можно объяснить так: 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 [545], в которой рассмотрен пузырек в идеальной несжимаемой жидкости плотности 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, не будем его учитывать. Полная энергия жидкости, содержащей пузырек радиуса R , равна

$$E = \frac{1}{2} \int dr \rho v^2 + 4\pi\tau R^2 = E_T + E_R, \quad (6.141)$$

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 [550]

$$v(\mathbf{r}) = \frac{R^3}{2r^3} \left[\frac{3\mathbf{r}(\mathbf{u}\mathbf{r})}{r^2} - \mathbf{u} \right] + \frac{R^2}{r^2} \dot{\mathbf{R}}, \quad (6.142)$$

где \mathbf{u} – скорость центра пузырька.

С учетом (6.142), для энергии трансляционного движения получаем выражение

$$E_T = \frac{\mathbf{P}_T^2}{2M_T}, \quad \mathbf{P}_T = M_T \mathbf{u}, \quad M_T = \frac{1}{2}M, \quad (6.143)$$

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

$$E_R = \frac{\mathbf{P}_R^2}{2M_R} + 4\pi\tau R^2, \quad \mathbf{P}_R = M_R \dot{\mathbf{R}}, \quad M_R = 3M, \quad (6.144)$$

где \mathbf{P}_R , M_R – импульс и присоединенная масса радиального движения, соответственно.

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 (6.141), (6.143), (6.144), 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 [551]. 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. Например, в ${}^4\text{He}$ при $T = 1,1$ К имеем $E_0(0) \simeq 15,5$ К, а при $T = 4,2$ К значение $E_0(0) \simeq 6,5$ 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 позитрона, инжектированных в жидкость, быстро падает в неупругих столкновениях вплоть до минимальной энергии возбуждения основного состояния жидкости. При рассеянии со стороны электрона на стенки флуктуона 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 превысить его энергию до столкновения, что означает локализацию электрона.

Решение стационарной задачи об упругом рассеянии электрона на сферически симметричной потенциальной яме радиуса R и

глубины $-V_0$ 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 квази-независимых уравнения. Если теперь для простоты воспользоваться моделью несжимаемой жидкости, то для ускорения границы пузырька можно получить

$$\ddot{R} = \frac{V_0}{M} |\Phi(R, t)|^2, \quad (6.145)$$

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:

$$\Delta\varepsilon = -\frac{8m^2V_0^2}{M\hbar^2k^2} \sin^4(kR + \delta_k), \quad (6.146)$$

где k – волновое число электрона, а δ_k – нулевая фаза рассеяния электрона на прямоугольной потенциальной яме. Выражение (6.146) получено в предположении s -рассеяния ($kR \ll 1$).

Передача энергии $\Delta\varepsilon$ имеет резонансную зависимость от R и формально $\Delta\varepsilon \rightarrow \infty$ 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 $|\Delta\varepsilon| \ll \hbar^2k^2/2m$. Поэтому, строго говоря, выражение (6.146) применимо лишь при $k^2 > k_l^2 \equiv 4m^{3/2}V_0/\hbar^2 M_v^{1/2}$, где M_v – эффективная масса стенки резонансной полости. Для выяснения характера процесса рассеяния при $k < k_l$, необходимо решать задачу точно, что сделать аналитически вряд ли возможно. Для качественных оценок будем предполагать, что при $k < k_l$ рассеяние на резонансной полости ведет к локализации.

Знание величины передачи энергии $\Delta\varepsilon$ 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 $\hbar^2 k_l^2 / 2m$). В этом приближении решение кинетического уравнения Больцмана для зависимости от времени концентрации свободных электронов имеет вид $n_f \sim \exp(-t/\Gamma)$ (Γ приведена в [526, 549]). Экспоненциальная зависимость от температуры связана с больцмановским фактором.

В [526] 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 электроном или позитрония переходила только в кинетическую энергию жидкости и потенциальную энергию сил поверхностного натяжения, то процесс рассеяния электронов или позитрония на пузырьках был бы полностью обратимыми. 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 [552]. 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 ^4He [524] 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 [553], где установлено, что оно не превышает 10^{-10} с.

Сформулируем результаты серии работ [459–461, 532–537]:

1. Построена псевдопотенциальная теория s - и p -рассеяния электронов и позитронов в конденсированных благородных газах. Развита теория не требует явного задания короткодействующей компоненты электрон-атомного потенциала. Предполагается лишь, что эта компонента точно такая же, что и при рассеянии частицы на уединенном атоме. Поэтому и фазовые сдвиги s - и

p -волн, обусловленные рассеянием на короткодействующей компоненте потенциала в среде, такие же, как и при рассеянии на атоме.

2. Рассчитаны фазы рассеяния электрона и позитрона в широком диапазоне плотностей жидкостей. Это позволило проследить эволюцию сечения рассеяния электрона по мере перехода из жидкости в газ. В тройной точке аргона сечение рассеяния слабо зависит от энергии электрона. Однако еще в жидком состоянии монотонность зависимости сечения от энергии нарушается и появляется минимум, являющийся предвестником эффекта Рамзауэра в газах.

3. Найдено решение волнового уравнения в ячейке для режима отрицательных длин рассеяния квантовых частиц, что позволило вычислить энергии основного состояния электрона и позитрона в широком интервале плотностей. Для электрона в Ag и Xe ее плотностные зависимости удовлетворительно согласуются с экспериментальными и имеют минимум при той плотности среды, при которой наблюдается максимум подвижности электрона. Для позитрона энергии основного состояния является монотонной функцией плотности.

4. Обнаружена аномалия в плотностной зависимости эффективной массы электрона. В твердых Ag и Xe приведенная масса электрона меньше единицы и ее значения хорошо согласуются с выделенными из экситонных спектров. С уменьшением плотности она растет и становится равной единице при значении плотности, при которой длина рассеяния равна нулю, а подвижность имеет максимум, что является следствием компенсации притяжения и отталкивания в электрон-атомном взаимодействии. В этом режиме рассеяния электрон как бы не замечает рассеивателей. При дальнейшем разрежении среды m_{eff}/m становится больше единицы и имеет максимум, стремясь к единице в пределе разреженного газа. В позитрон-атомном взаимодействии обмен отсутствует и преимущественным является притяжение, что приводит к утяжелению частицы. Поэтому m_{eff}/m монотонно уменьшается от 1,2 в твердом аргоне до единицы в разреженном газе.

5. Исследовано основное состояние легких заряженных частиц в диэлектрических кластерах. Для энергии связи построена теория возмущения. Первые квантовые поправки к энергии связи оказались значительны. Для электрона в кластере ксенона они составляют примерно 40%. Для позитрона в аргоне эта поправка

имеет противоположный знак, т.к. его длина рассеяния отрицательна. В малых кластерах электрон локализуется, главным образом, в приповерхностном состоянии. Это связано с отталкиванием электрона от твердых сердцевин атомов кластера, а поляризационной энергии из-за недостатка соседей недостаточно, чтобы удержать электрон в объеме. Для электрона, рассчитанное значение критического размера кластера ксенона (примерно 10 атомов) хорошо согласуется с наблюдаемым. Позитрон локализуется на меньших кластерах, чем электрон, что обусловлено сравнительным преобладанием притяжения позитрон-атомного потенциала.

Эффекты сольватации в данной книге не рассматриваются. Мы отсылаем читателя к обзору Г.Н. Чуева и М.В. Базилевского [554], где рассмотрено современное состояние теории сольватации в полярных жидкостях. Представлены основные молекулярные модели и схемы расчета сольватации. Описаны схемы, основанные на усовершенствованных электростатических моделях, на применении корреляционных функций, найденных путем решения интегральных уравнений статистической физики, а также на численном моделировании процессов сольватации с использованием методов Монте-Карло и молекулярной динамики.

Глава 7

ЭНЕРГЕТИКА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

Основной тенденцией в развитии современной техники является использование функциональных объектов маленьких размеров. Например, в электронной технике микроминиатюризация приборов уже сейчас нуждается в применении элементов размером в несколько нанометров. Уникальность свойств таких объектов (наноструктур) определяется преимущественно атомными и электронными процессами, которые протекают как в объектах, так и на их границах, и имеют квантовый характер. Понять и научиться управлять этими процессами не всегда удается в рамках традиционных представлений физики и химии, которые развиты для довольно протяженных объектов. Проблема усложняется еще и тем, что большинство наноструктур являются неравновесными системами. В связи с этим в настоящее время происходят как интенсивное развитие теории явлений в низкоразмерных системах, так и разработка новых методов их получения и диагностики.

Снижение линейных размеров элементов схем до нескольких единиц или десятков нанометров приводит к тому, что технология изготовления соответствующих полупроводниковых структур фактически становится искусством. Нанометровая шкала приводит к необходимости создания таких неоднородных структур, в которых граница раздела между двумя однородными составными имеет атомный масштаб. Сегодня достаточно развита технология, которая базируется на эпитаксиальном наращивании полупроводниковых соединений на монокристаллических подложках и дает возможность получать различные гетероструктуры. Вследствие эпитаксиального наращивания на ориентированной атомно-гладкой поверхности монокристалла послойно наращиваются полупроводниковые соединения, которые могут совпадать или существенно образом отличаться от материала подложки по своим свойствам.

Однако для практического применения гетероструктура должна удовлетворять нескольким жестким требованиям, главным из которых является высокая степень совершенства гетерограницы. При выполнении этого условия планарные гетероструктуры, полученные чередованием слоев нанометровой толщины из полупроводниковых соединений разного химического состава, могут рассматриваться как новые, не существующие в природе полупроводники с уникальными физическими свойствами. Планарные гетероструктуры служат основой для создания экзотических объектов, которые имеют нанометровые размеры не в одном, а в двух или даже трех измерениях.

Если характерные размеры системы оказываются сравнимыми с масштабом когерентности электронной волновой функции, то обнаруживается квантовый размерный эффект: свойства системы становятся зависимыми от ее формы и размеров. Способность современной полупроводниковой технологии получать структуры, в которых реализуется квантовый размерный эффект, делает реальным исследование поведения подобных систем сниженной размерности (с почти дву-, одно- и даже нульмерным характером электронных состояний) и открывает широкие перспективы их использования в микро-, акусто- и оптоэлектронике. При этом существенным образом изменяется сама идеология электронной техники, выдвигая на первый план свойства отдельных квантовых состояний, а не потоков электронов.

Создание, исследование и внедрение низкоразмерных структур рассматривается как особое направление в физике, технологии и электронной технике – наноэлектроника. В низкоразмерных системах роль поверхности как активной составной существенным образом возрастает.

7.1. Особенности квантовых структур

Для развития нанотехнологии важное значение имеет разработка новых подходов к изготовлению наноструктурированных материалов. Один из простых и эффективных способов синтеза нанокристаллов основан на использовании органических растворителей [556]. С его помощью удается получать нанокристаллы самых различных веществ, включая благородные металлы, ферромагнетики, диэлектрики, полупроводники, проводящие полимеры и др. Нанокристаллы высокой степени однородности по форме

и размеру образуются вследствие фазового расслоения на границах раздела фаз и раствора.

В настоящее время накоплен значительный опыт в разработке приборов, работа которых базируется на квантовомеханических эффектах. Укладывая атомы с точностью до одного-двух слов, создают искусственные кристаллы. Такие полупроводниковые структуры имеют размеры в несколько нанометров. Электроны в этих структурах ведут себя как квантовые объекты. Можно выделить три основных типа микроструктур: квантовые ямы, нити и точки. Изучение этих структур не только открывает новые страницы электронной инженерии, но и сопровождается открытиями фундаментального характера.

В классической физике электроны, как и все другие частицы, двигаются по траекториям, которые можно рассчитать с помощью уравнений Ньютона. Электроны имеют массу m и электрический заряд e . В области, где есть электромагнитное поле, они движутся ускоренно, а там, где поля нет, движение равномерно и прямолинейно. В любом случае, задавая начальную координату и импульс, можно вычислить траекторию. Так, с помощью классических уравнений движения рассчитываются электронные траектории, например, в кинескопе или магнетроне. Однако, какой привлекательной и естественной не казалась бы классическая картина движения, от нее приходится отказаться, если рассматривать электроны, которые движутся в микроскопически маленьких объемах [555]. В квантовой механике накладывается ограничение на точность, с которой могут быть заданы начальная координата и импульс частицы. Если координата частицы известна с точностью Δx , то ее импульс Δp можно определить не точнее, чем

$$\Delta p \geq \frac{\hbar}{\Delta x}. \quad (7.1)$$

Это знаменитое соотношение неопределенности Гейзенберга. В соответствии с этим соотношением, точное задание координаты электрона Δx приводит к большой неопределенности импульса Δp .

Рассмотрим, как соотношение неопределенности влияет на характер свободного движения. Пусть частица помещена в область размером a . Тогда, в соответствии с (7.1), разброс ее импульсов будет $\Delta p \geq \hbar/a$. Если следить за движением группы классических частиц, которые локализованы в области a и имеют некоторый разброс импульсов, то эти частицы разбегаются. За время $\Delta t = 2a/\Delta v$ облако частиц разбежится по области размером $2a$.

Обнаруживается, что движение одной квантовой частицы, на которую не действуют внешние силы, в определенном смысле аналогично эволюции облака классических частиц. Спустя некоторое время частица, локализованная в ограниченной области, может быть найдена в интервале больших размеров. Какой именно путь изберет частица и где она будет найдена, предусмотреть заведомо невозможно. Однако, чем точнее определенная начальная координата и чем менее точно известен импульс, тем быстрее частица будет отдаляться от начальной области локализации. Если сначала частица находилась в области a и разброс скоростей был равен $\Delta v = \hbar/amt$, то за время $\Delta t = 2ma^2/\hbar$ область локализации увеличится вдвое. Определенная таким образом величина Δt задает время размывания начального распределения.

Если в некоторый момент времени квантовая частица находилась в ограниченной области пространства, то в дальнейшем невозможно достоверно предусмотреть ее местоположение. Можно говорить о распределении частицы в пространстве и о вероятности этого распределения. Волновая функция дает статистическое описание вероятности отдельного электрона. Интенсивность этой функции $|\psi|^2$ определяет вероятность найти частицу в той или иной области, точнее, вероятность найти частицу в интервале $\Delta x \rightarrow |\psi|^2 \Delta x$. В том случае, если движение электрона происходит в ограниченной области, его энергия имеет строго определенные, дискретные значения, то есть спектр энергий - квантованный. Если электрон замкнут в любой потенциальной яме, то его волновая функция представляет собой стоячую волну. В прямоугольной потенциальной яме волна будет такой же, как и в случае натянутой струны. Однако, во-первых, природа волны здесь другая, а во-вторых, дискретным в этом случае будет не спектр частот, а спектр энергий. Стоячие волны, которые описывают электронные состояния в яме, - это синусоиды, которые свертываются в точках $x = 0$ и $x = a$ в нуль:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} n,$$

где n - номер квантового состояния, a - размер ямы. Электронная плотность в яме распределяется неравномерно, есть максимумы и минимумы плотности вероятности. Длины волн ψ - функций, которые описывают электронные состояния с разными n , удовлетворяют условиям $\lambda_n/2 = a/n$, то есть в яме укладывается целое число полуволн.

Всегда существует так называемая энергия нулевых колебаний, которая равняется $\pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$. В квантовой яме шириной 5 нм она равняется 0,017 эВ. Поскольку в полупроводниковом кристалле эффективная масса приблизительно в десять раз меньше массы свободного электрона, то для реальной квантовой ямы $\varepsilon_1 \simeq 0,2$ эВ.

7.2. Физические основы формирования структур

Известно, что энергетический спектр полупроводников состоит из разрешенных и запрещенных энергетических зон различной ширины. Наивысшая энергетическая зона называется зоной проводимости. Если привести в контакт два полупроводника с разными запрещенными зонами, то получим гетероструктуру (рис. 7.1). Для электронов, которые двигаются в узкозонном полупро-

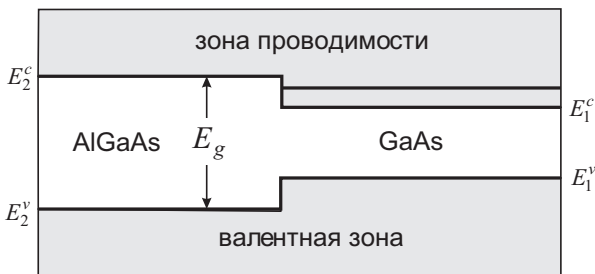


Рис. 7.1. Энергетические зоны на границе двух полупроводников - гетероструктуры. E^c и E^v – границы зоны проводимости и валентной зоны, E_g – ширина запрещенной зоны. Электрон с энергией меньше E_2^c может находиться лишь справа от границы

воднике и имеют меньшую энергию, граница будет играть роль потенциального барьера. Именно на тонких пленках висмута и полупроводника InSb впервые наблюдались эффекты размерного квантования [557]. Два гетероперехода ограничивают движение электрона с двух сторон и образуют потенциальную яму.

Для этого тонкий слой полупроводника с узкой запрещенной зоной размещают между двумя слоями материала с более широкой запрещенной зоной. В результате электрон обнаруживается замкнутым в одном направлении, что и вызывает квантование

энергии поперечного движения. В то же время движение электронов в двух других направлениях будет свободным, поэтому электронный газ в квантовой яме становится двумерным. Так же можно получить структуру, которая содержит квантовый барьер. Для этого следует поместить тонкий слой полупроводника с широкой запрещенной зоной между двумя полупроводниками с узкой запрещенной зоной.

Для изготовления подобных структур разработано несколько технологических процессов. Наилучшие результаты в случае квантовых структур дает метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Для того, чтобы с помощью этого метода вырастить тонкий слой полупроводника, надо направить поток атомов или молекул на тщательно очищенную подложку. Несколько потоков атомов, которые получают испарением материала из отдельных нагретых источников, одновременно летят на подложку. Во избежание загрязнения, выращивание структуры проводят в условиях высокого вакуума. Весь процесс контролируется компьютером, химический состав и кристаллическая структура выращиваемого слоя контролируются в процессе роста. Метод МЛЭ дает возможность выращивать совершенные монокристаллические слои толщиной всего несколько периодов решетки [8, 635].

Чрезвычайно важно, чтобы периоды кристаллических решеток двух соседних слоев, которые имеют разный химический состав, были почти одинаковыми. Тогда слои точно будут идти один за одним и кристаллическая решетка выращенной структуры не будет содержать дефектов. С помощью метода МЛЭ можно получить очень резкую (с точностью до монослоя) границу между двумя соседними слоями, причем поверхность выходит гладкой на атомном уровне. Квантовые структуры можно выращивать из разных материалов. Наиболее удачной парой для выращивания квантовых ям является полупроводник GaAs – арсенид галлия и твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As$, в котором часть атомов галлия замещена атомами алюминия. Величина x – это часть атомов галлия, замещенных атомами алюминия, обычно она изменяется в пределах от 0,15 до 0,35. Ширина запрещенной зоны в арсениде галлия составляет 1,5 эВ, а в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}As$ она растет с ростом x . Так, в соединении AlAs ширина запрещенной зоны равняется 2,2 эВ. Чтобы вырастить квантовую яму, необходимо во время выращивания изменять химический состав атомов, которые летят на выращиваемый слой. Сначала надо вырастить слой полупроводника с широкой запрещенной зоной, то есть $Al_xGa_{1-x}As$,

потом слой узкозонного материала GaAs и, в конце концов, снова слой $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Энергетическая схема изготовленной таким образом квантовой ямы приведена на рис. 7.2. Эта яма имеет глубину в несколько десятых электрон-вольт. В ней находятся лишь два дискретных уровня, а волновые функции на границе ямы не стремятся к нулю. Поэтому электрон можно найти и за пределами ямы, в области, где полная энергия меньше потенциальной.

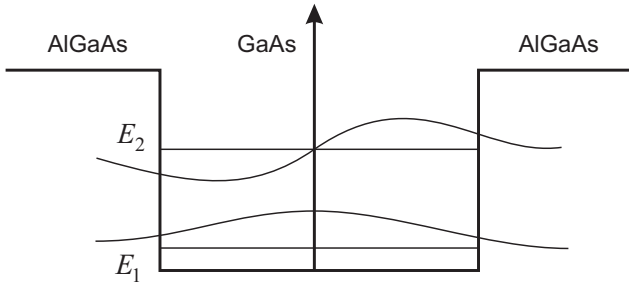


Рис. 7.2. Квантовая яма, сформированная в слое полупроводника с узкой запрещенной зоной, размещенной между двумя полупроводниками, полупроводниками с более широкой запрещенной зоной

Технологи разработали несколько способов получения квантовых точек и нитей. Эти структуры можно сформировать, например, на границе раздела двух полупроводников, где помещается двумерный электронный газ. Это можно сделать, если нанести дополнительные барьеры, которые ограничивают движение электронов еще в одном или двух направлениях. Квантовые нити формируются в нижней точке V-подобной канавки, образованной на полупроводниковой подложке. Если в основу этой канавки осадить полупроводник с меньшей шириной запрещенной зоны, то электроны этого полупроводника будут замкнуты в двух направлениях.

Пример – квантовые точки, созданные на границе раздела арсенида галлия и арсенида алюминия-галлия. В процессе выращивания в полупроводник AlGaAs были введены дополнительные примесные атомы. Электроны из этих атомов идут в полупроводник GaAs, то есть в область с меньшей энергией. Однако они не могут пойти очень далеко, поскольку притягиваются к оставленным ими атомам примеси, которые заряжены положительно. Практически все электроны сосредотачиваются возле гетерограницы со стороны GaAs и образуют двумерный газ. Процесс формирования

квантовых точек начинается из нанесения на поверхность AlGaAs ряда масок, каждая из которых имеет форму круга. После этого проводится глубокое травление, при котором отделяется весь слой AlGaAs и частично слой GaAs. В результате электроны оказываются замкнутыми в цилиндрах диаметром ~ 500 нм.

В квантовой точке движение ограничено в трех направлениях и энергетический спектр полностью дискретный, как в атоме. Поэтому квантовые точки называют еще искусственными атомами, хотя каждая такая точка состоит из сотен тысяч настоящих атомов. Размеры квантовых точек могут составлять несколько нанометров. Подобно настоящему атому, квантовая точка (как искусственный атом) может содержать один или несколько свободных электронов.

Кроме простого нанесения рисунка на поверхность полупроводника и травления для создания квантовых точек можно использовать естественное свойство материала образовывать маленькие островки в процессе выращивания. Такие островки произвольно формируются на поверхности выращиваемого кристаллического слоя.

Формирование наноструктур с квантовыми точками полупроводников возможно при синтезе микрокристаллов из коллоидных систем с использованием поверхностно-активных материалов. Метод эффективен при синтезе 0D-систем для материалов типа $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B$, A^{IV} и ряда других. С помощью этого метода обеспечивается высокая производительность микрокристаллов, незначительный разброс их размеров ($< 5\%$) и высокая концентрация.

Квантовые точки в диэлектрической матрице практически не могут быть использованы в процессах, связанных с транспортом носителей заряда. Поэтому особый интерес вызывает возможность создания квантовых точек в полупроводниковой среде в результате использования самоорганизации кристаллов в процессе эпитаксиального наращивания [558]. Эти процессы базируются на свойствах субмонослойных покрытий, гетероструктур с незначительной, но определенной разностью постоянных решетки, что приводит к возникновению напряженного состояния, на разности скоростей латерального и вертикального выращивания а также на свойствах косых срезов поверхности наращивания, которые немного не совпадают с естественными главными кристаллографическими плоскостями. Квантовые точки, которые получаются при этом, уже не имеют формы шара. Обычно они кристаллизуются в виде

простых геометрических фигур, например, четырехгранной пирамиды, как это происходит в случае выращивания микрокристаллов InAs в матрице из GaAs или Si(100) на подложке Ge [559]. На основе таких наноструктур были впервые созданы экспериментальные полупроводниковые инжекционные лазеры, которые демонстрируют потенциальную возможность изготовления приборов с низкими порогами генерации при отсутствии зависимости порога от рабочей температуры, эффективных холодных автоэмиттеров и др.

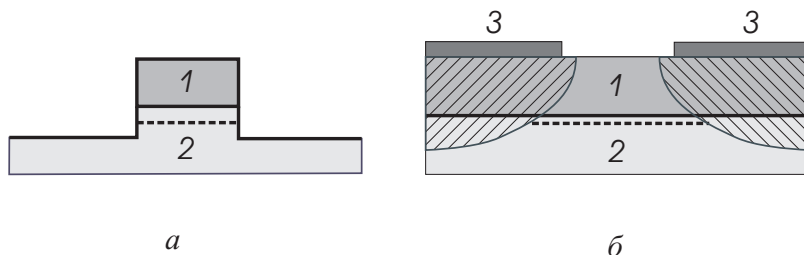


Рис. 7.3. Полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми нитями, полученные с помощью субмикронной литографии за счет вытравливания узкой полоски из самой структуры (а) или щели в затворе Шоттки (б): 1 – полупроводник с широкой запрещенной зоной (например, AlGaAs); 2 – полупроводник с узкой запрещенной зоной (например, GaAs); 3 – металлический затвор. Образованный вблизи гетерограницы узкий электронный канал показан штриховой линией. Заштрихована область обедненности электронами

Большинство способов изготовления квантовых нитей основывается на том, что в системе с двумерным электронным газом (на основе гетероструктур) определенным способом ограничивается движение электронов еще в одном из направлений.

Один из них – это непосредственное “вырезание” узкой полоски с помощью литографической техники (рис. 7.3,а. При этом для получения электронных нитей шириной в десятки нанометров, где квантование энергий электронов будет заметным, необязательно делать полоски именно такой ширины. Дело в том, что на боковых гранях вытравленной полоски, как и на свободной поверхности полупроводника, получаются поверхностные состояния, которые создают, как правило, обедненные слои. Этот слой вызывает дополнительное сужение ведущего канала, вследствие чего квантовые эффекты можно наблюдать и в полосках большей ширины –

порядка сотен нанометров.

При другом способе поверхность полупроводниковой структуры укрывают металлическим электродом, который создает с полупроводником контакт Шоттки и имеет узкую щель (рис. 7.3 ,б). Если гетерограница размещена довольно близко от поверхности, в слое обедненности, то двумерные электроны на границе будут отсутствовать всюду, кроме узкой области под щелью. Такой тип одномерной структуры имеет дополнительные преимущества: изменяя напряжение на затворе, можно управлять эффективной шириной квантовой нити и концентрацией носителей в ней.

Электроны образуют двумерный электронный газ (2DEG), если их движение в одной плоскости (плоскости xy) является свободным, а в направлении оси z ограничено стенками узкой потенциальной ямы. Обычно 2DEG создают, прижимая внешним электрическим полем электроны к диэлектрику (рис. 7.4). Электроны не могут отойти от границы с диэлектриком в глубину полупровод-

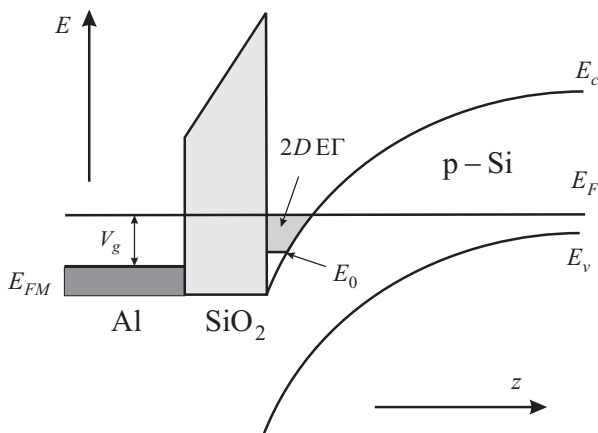


Рис. 7.4. Схема энергетических зон МОП – структуры с двумерным электронным газом: E_0 , E_v – дно зоны проводимости и верхняя граница валентной зоны; E_F – уровень Ферми в полупроводнике, а E_{FM} – в металле затвора; V_g – разность потенциалов между затвором и полупроводником

ника, поскольку этому препятствует электрическое поле, и не могут войти в диэлектрик, поскольку не могут преодолеть высокий потенциальный барьер на границе с диэлектриком. Электрическое

поле в приповерхностной области полупроводника создается специальным электродом (затвором), отделенным от поверхности полупроводника слоем диэлектрика. Если полупроводник – кремний, а диэлектрик – оксид кремния, то такой прибор называют кремниевой МОП-структурой (металл-оксид-полупроводник).

Поскольку электрическое поле в полупроводнике обусловлено положительной разностью потенциалов на затворе, то электроны притягиваются к границе между полупроводником и диэлектриком. Потенциальная энергия уменьшается при приближении к этой границе и минимальную энергию имеют те электроны, которые находятся на границе (рис. 7.4). В приповерхностной области полупроводника образуется узкая потенциальная яма, которая заполняется электронами через дополнительные электроды стока и истока. Ширина потенциальной ямы оказывается настолько маленькой (~ 5 нм), что электронный газ в ней проявляет 2D – свойства. Разность потенциалов V_g , которая прикладывается между металлическим затвором и полупроводниковой подложкой МОП-структуры, дает возможность изменять глубину потенциальной ямы, и, следовательно, концентрацию 2DEG n_s в больших пределах ($10^{11} \dots 10^{13}$ см $^{-2}$). В этом случае зависимость $n_s(V_g)$ практически линейна и определяется удельной емкостью оксида МОП-структуры [561].

Фундаментальные свойства 2DEG есть следствием того, что энергетический спектр электронной системы состоит из дискретных энергетических уровней. В двумерном электронном газе движение электронов по оси z ограничено, и потому квантуется. В результате энергия может приобретать лишь дискретные значения. Каждому дискретному уровню ε_n отвечает набор возможных состояний, отличающихся компонентами импульса p_x и p_y . Поэтому обычно говорят не об уровне, а о двумерной подзоне с номером n . Расстояния между этими подзонами составляют 10 мэВ. При низких температурах ($T < 4$ К) и маленькой плотности носителей заряда в 2DEG электроны заселяют лишь нижнюю подзону. Такая ситуация называется электрической квантовой границей. В этом случае электронный газ называется двумерным, а если электроны принадлежат нескольким квантовым подзонам, то газ называется квазидвумерным.

Изменение энергии электрона на dE равнозначно изменению его волнового вектора на dk . Все 2D-электроны, которые имеют энергию в интервале dE , размещены в пространстве волнового вектора в круговом слое между сферами с радиусами k и $k + dk$.

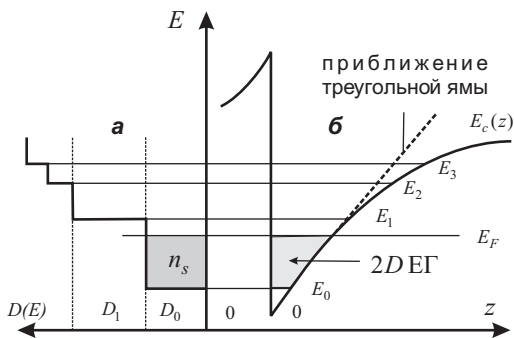


Рис. 7.5. Спектр носителей заряда в квантовой яме: *a* – плотность состояний $D(E)$; *б* – энергетические подзоны; n_s – концентрация 2DEG

Площадь такого слоя $S = 2\pi k dk$. Площадь элементарной ячейки в k -пространстве $s = (2\pi)^2$. Итак, с учетом двукратного спинового вырождения количество состояний с волновыми векторами от k к $k + dk$ равняется $D(E)dE = 2S/s = 2 \cdot 2kdk/4\pi^2$. Учитывая связь между волновым вектором и энергией $E = \hbar^2 k^2/2m$, получим, что количество состояний с энергией от E до $E+dE$ отдельной подзоны из расчета на единицу площади и плотность квантовых 2D-состояний:

$$D(E) = (m/\pi\hbar^2) \equiv D_0.$$

Зависимость полной плотности 2D-состояний электронов от энергии является лестницей, каждая ступенька которой возникает при $E = E_n$ (рис. 7.5). Независимость плотности состояний отдельной подзоны от энергии является важной особенностью двумерного газа, которая отличает его от трехмерного, где плотность состояний пропорциональна \sqrt{E} . Поэтому в трехмерных системах плотность состояний имеет монотонный характер и электронные свойства под влиянием внешних воздействий изменяются плавно, а в двумерных системах электронные свойства изменяются немонотонно при скачкообразном характере изменения $D(E)$.

7.3. Сверхрешетки

Идея создания искусственных периодических структур или сверхрешеток с периодом в несколько нанометров зародилась при изучении резонансного туннелирования через двойные и более

сложные потенциальные барьеры, и при поиске объектов, которые имеют отрицательное дифференциальное сопротивление. Если для объекта на некотором участке вольт-амперной характеристики сила тока уменьшается с ростом напряжения, то возможно создание генератора сверхвысокочастотных колебаний.

Если периоды сверхрешетки будут меньшими, чем длина свободного пробега электронов, то при наличии почти идеальных границ вся электронная система перейдет в квантовый режим с особыми характеристиками. Для реализации необходимой искусственной периодичности предложены два типа сверхрешеток: сверхрешетки со сменным легированием, в которых периодичность параметров получается введением небольшого количества примеси в узкие, строго ограниченные части кристаллической структуры, и сверхрешетки со сменным составом, в которых чередуются тонкие слои материалов разного состава. Последние называют композиционными сверхрешетками. Схематическое изображение и зонные структуры двух типов приведены на рис. 7.6.

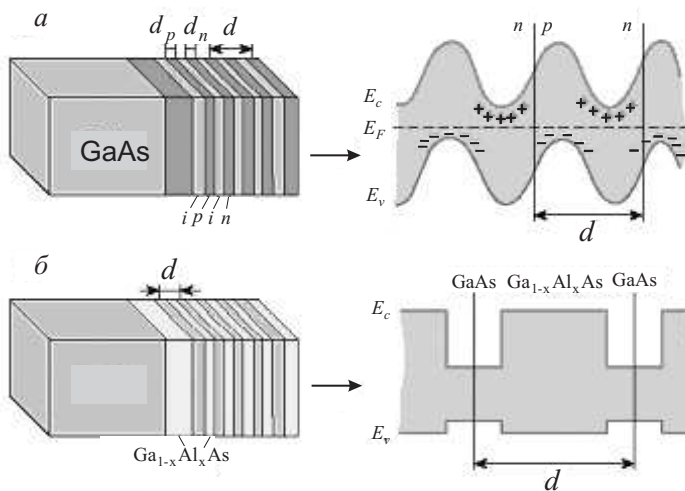


Рис. 7.6. Вид и пространственный ход краев энергетических зон вдоль оси наращивания (показана стрелкой) сверхрешеток на структуре GaAs–Ga_{1-x}Al_xAs с периодом d , которая имеет толщину слоев d_i, d_n, d_p , с концентрациями носителей n_i, n_n, n_p , соответственно: *а* – легированная сверхрешетка, *б* – композиционная сверхрешетка

Сверхрешетки со сменным легированием являются новым типом искусственных периодических полупроводниковых структур с управляемой концентрацией носителей и управляемой шириной запрещенной зоны. Структуры такого типа формируются из периодической последовательности тонких (5...100 нм) слоев полупроводниковых материалов GaAs (слой i), легированных Si (слой n - проводимости) и Be (слой p - проводимости). Поле объемного заряда ионизированных примесей, переменное в направлении чередования этих слоев, модулирует энергетические зоны (рис. 7.6, а, правый), что является причиной необычных электрических и оптических свойств материала. Периодический потенциал расщепляет зону проводимости и валентную зону на подзоны. Эффективная ширина запрещенной зоны и концентрация носителей не являются фиксированными, а зависят от толщины слоев, которые образуют решетки, и концентрации легирующей примеси, и могут управляться внешним напряжением или оптическим возбуждением.

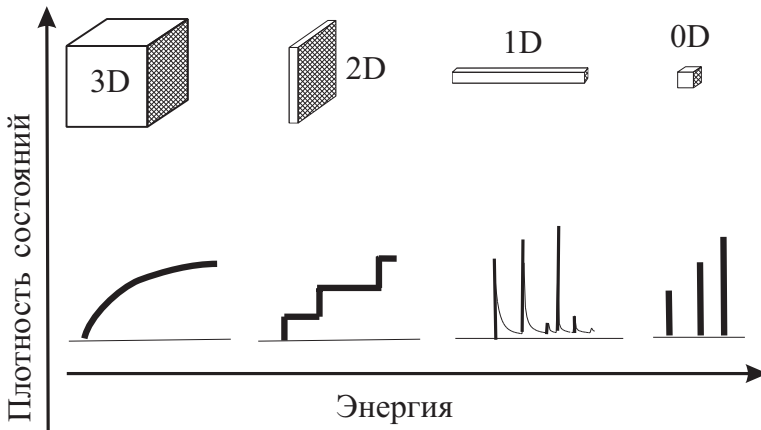


Рис. 7.7. Характерная схема, поясняющая отличие размерности систем

В композиционных сверхрешетках с контактом двух и больше разных материалов за счет разности кристаллографических параметров на границах возникает рассогласование кристаллических решеток. Во избежание дефектов и напряжений на этих границах выбирают пары с согласованием параметров. Тем не менее, если

слои являются достаточно тонкими, то отличие их постоянных решеток может компенсироваться однородными механическими напряжениями. Самой удачной для выращивания таких структур оказалась пара GaAs и твердый раствор $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, в котором часть атомов галлия замещена атомами алюминия ($0,15 < x < 0,55$). Ширина запрещенной зоны обоих полупроводников имеет разную величину, и широкозонный материал ограничивает движение электронов в узкозонном (рис. 7.6,б), создавая структуры с квантовыми ямами. Такие структуры формируют методами молекулярно – лучевой эпитаксии, химической сборки или послойной-атомно-слоевой эпитаксии, осаждением из металлоорганических соединений – так называемая МОС-гидридная технология.

В сверхрешетках со встроенными поверхностными фазами часто используют дельта-легированные слои, то есть довольно тонкие слои толщиной в несколько нанометров, в которых слои кремния имеют другой уровень легирования примесей и (или) тип, чем в основной матрице.

Новый тип сверхрешеток – сверхрешетки со встроенными поверхностными фазами. В этом случае в качестве дельта-слоя используется не кремний, а новый двумерный материал со своей кристаллической и электронной структурой.

Перспектива использования низкоразмерных структур в нанотехнологиях стимулирует многочисленные исследования их физических свойств [2, 8, 17, 28, 560–577]. На рис. 7.7 приведены характерные отличия в плотности состояний электронных систем различной размерности.

7.4. Эксперименты с металлическими пленками и нитями

В [578] 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 [579] 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 Å, тем самым обеспечивая одномерное квантование спектра в островках.

Магические значения $h = 4, 6, 8; 11, 15, 17; 20, 22$ объясняются [580] не только таким квантованием, но и специфичными особенностями зонной структуры Cu(111), благодаря которым появляются поверхностные подзоны.

В экспериментах [581, 582], проведенных на микросужениях сформированных в двумерных электронных слоях, был обнаружен эффект скачкообразного изменения кондактанса в зависимости от сужения, ширина которого регулировалась напряжением на затворе. Этот эффект исследовался в деталях [584–586], включая моделирование одномерных металлических, углеродных контактов и нанотрубок [587–591].

Варианты аналитического подхода к определению плотности состояний и энергии Ферми в модели свободных электронов для металлических пленок были предложены в [10, 592]. 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 квантования контактной разности потенциалов [593] и дано объяснение скачков кондактанса и упругой силы точечного одномерного контакта [252, 594–596], обнаруженных экспериментально в [597, 598]. Однако определение работы выхода электронов выходит за рамки этой простейшей модели.

Работа выхода электронов из пленки, по-видимому, впервые вычислена Шульте [599]. Работа выхода осциллировала вблизи своего среднего значения, не зависящего от толщины пленки. Критика использованных приближений в этой работе дана в [600]. 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 [601–606].

В эксперименте [597] исследования точечного контакта золотых образцов в процессе его “удлинения” вплоть до разрыва показали (см. рис. 7.8), что осцилляции его упругих констант возникают одновременно со скачкообразным изменением кондактанса. “Размерность” контакта должна меняться во время размыкания цепи. 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.

Представляет интерес развитие аналитической теории размернозависящих энергетических и силовых характеристик металлической пластинки в рамках элементарных одночастичных представлений, без применения формулы суммирования Эйлера – Маклорена [290, 317]. Простая модель позволяет исправить или уточнить предыдущие теории и рассчитать размерные осцилляции ра-

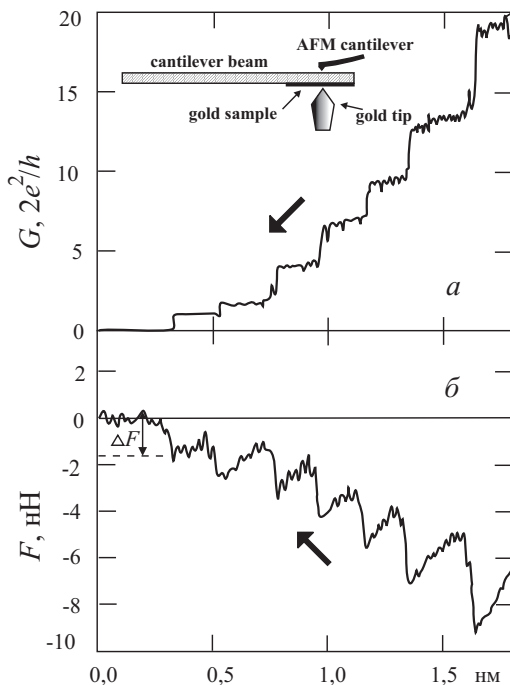


Рис. 7.8. Зависимость контактанса G (а) и деформационной силы F (б), возникающей при постепенном разрыве “точечного” контакта между золотыми электродами [597]. Левый край горизонтальной оси соответствует разрыву контакта

боты выхода и упругой силы. Предположение наличия идеальной пластической деформации дает возможность считать объем пластинки при растяжении постоянным, что позволяет провести сравнение с результатами эксперимента [597]. 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 электронной силы для пластинок Al, Au, Ag и Na. Утверждается [290, 317], что работа выхода электронов из низкоразмерных металлических структур всегда меньше работы выхода из полубесконечного металла.

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 [607–610]. Величина силы, связанная с отрывом последнего атома, удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями для золотого контакта.

7.5. Плотность состояний в ξ -пространстве

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

$$k_{zi}L_z = -2 \arcsin(k_{zi}/k_0) + \pi i, \quad (7.2)$$

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 радиус-вектора состояния в ξ -пространстве $\xi_p^2 = \xi_{xj}^2 + \xi_{ys}^2 + \xi_i^2$, причем $\xi_p \leq 1$.

Уравнение (7.2) приобретает вид

$$l\xi_i = -\frac{2}{\pi} \arcsin \xi_i + i. \quad (7.3)$$

Заметим, что не только корни уравнения (7.3), 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.

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 (7.3) находим, что при интересующих нас достаточно больших l интервал изменения величины ξ_z

$$\Delta\xi \approx l^{-1}. \quad (7.4)$$

При оговоренных нами соотношениях между размерами пленки из (7.4) следует $\Delta\xi \gg \Delta\xi_x, \Delta\xi_y$. 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

$$\sigma = \frac{2}{\Delta\xi_x \Delta\xi_y} = 2l_x l_y. \quad (7.5)$$

Множитель 2 учитывает два возможных значения проекции спина электрона.

Заполнение состояний электронами начинается с точки $\{0, 0, \xi_1\}$ и осуществляется в порядке возрастания радиус-вектора, то есть роста энергии состояний. В результате оказывается, что все занятые электронами состояния заключаются в области ξ -пространства, ограниченной плоскостью $\xi_z = \xi_1$ и полусферой радиуса $\xi_F = \sqrt{E_F/|U_0|}$, где E_F — энергия Ферми, равная максимальной энергии занятых состояний.

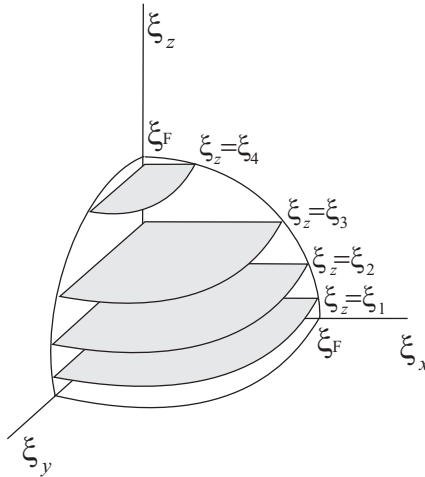


Рис. 7.9. Геометрическая схема заполнения электронных состояний в ξ – пространстве [317].

Занятые состояния распределены с плотностью σ на кругах, образованных пересечением полусферы Ферми с плоскостями $\xi_z = \xi_i$, $i = 1, 2, \dots, i_F$ (рис. 7.9). Площадь этих кругов $S_i = \pi(\xi_F^2 - \xi_i^2)$. Число занятых состояний, совпадающее с числом валентных электронов в пленке, определяется из выражения

$$N = \sigma \sum_{i=1}^{i_F} S_i = 2l_x l_y \sum_{i=1}^{i_F} \pi(\xi_F^2 - \xi_i^2), \quad (7.6)$$

где i_F – это число заполненных уровней в потенциальном ящике.

Число занятых состояний, отнесенное к единичному объему:

$$\nu \equiv \frac{N}{l_x l_y l} = \frac{2\pi}{l} \left(i_F \varepsilon_F - \sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^2 \right), \quad (7.7)$$

где для энергии Ферми использовано обозначение $\varepsilon_F \equiv E_F/|U_0| = \xi_F^2$.

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 (7.7) в виде

$$\nu = \frac{2\pi}{l} \left(i_\varepsilon \varepsilon - \sum_{i=1}^{i_\varepsilon} \xi_i^2 \right), \quad (7.8)$$

и будем интерпретировать ν как число состояний (на единицу объема) с энергией, не превышающей ε . Здесь i_ε – номер наибольшего из корней ξ_i уравнения (7.3), удовлетворяющих условию $\xi_i^2 \leq \varepsilon$. Функция $i_\varepsilon(\varepsilon) = \text{const}$ внутри каждого интервала (ξ_i^2, ξ_{i+1}^2) , $i = 1, 2, \dots, [l]$, и изменяется на 1 на границах этих интервалов.

Из (7.3) находим

$$i = l\xi_i + \frac{2}{\pi} \arcsin \xi_i.$$

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 $\xi = \sqrt{\varepsilon}$, получаем

$$i_\varepsilon = \left[l\sqrt{\varepsilon} + \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\varepsilon} \right], \quad \xi_1^2 \leq \varepsilon \leq 1. \quad (7.9)$$

Находим $D(\varepsilon) = d\nu/d\varepsilon$, дифференцируя (7.8) при $i_\varepsilon = \text{const}$. Далее используем (7.9) и возвращаемся к обычным единицам. В результате получаем ($V = L_x L_y L_z$)

$$D(E) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE} = \frac{m}{\pi \hbar^2 L_z} \left[\frac{L_z \sqrt{2mE}}{\pi \hbar} + \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\frac{E}{|U_0|}} \right] \quad (7.10)$$

(рис. 7.10). Напомним, что в (7.10) и (7.10) $[a]$ обозначает целую часть a .

7.6. Работа выхода 2D-электронов

Из формулы (7.7) следует выражение

$$\varepsilon_F = \frac{1}{i_F} \left(\frac{\nu l}{2\pi} + \sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^2 \right). \quad (7.11)$$

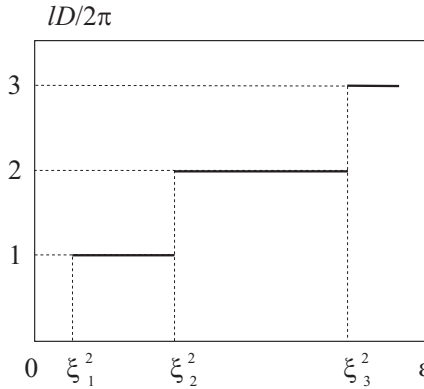


Рис. 7.10. Плотность состояний в ξ – пространстве [317]

Используя (7.9), получим для числа заполненных уровней

$$i_F = \left[l\sqrt{\varepsilon_F} + \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\varepsilon_F} \right]. \quad (7.12)$$

Будем считать в дальнейшем, что концентрация электронов в пластинке не зависит от ее размеров

$$\frac{N}{V} = \frac{k_0^3}{4\pi^3} \nu = \bar{n}. \quad (7.13)$$

При фиксированном значении глубины ящика это означает $\nu = \text{const}$.

Обращаясь к уравнению (7.3), легко заметить, что его корни ξ_i определяются исключительно величиной l . Поэтому в соотношениях (7.11) и (7.12) 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 $\varepsilon_F(l)$ можно найти путем совместного решения уравнений (7.11) и (7.12) при дополнительном условии $\nu = \text{const}$.

Все части соотношения (7.11) допускают простую геометрическую интерпретацию в ξ – пространстве. Из определения $\nu \equiv N/l_x l_y l$ и формулы (7.6) следует, что $S = \frac{1}{2} \nu l$, где $S = \sum_{i=1}^{i_F} S_i$ – общая площадь, занимаемая валентными электронами (суммируются площади кругов на рис. 7.9). Тогда $\nu l / 2\pi = \sum_{i=1}^{i_F} \rho_i^2$, где ρ_i –

радиус i -го круга. Соотношение (7.11) можно рассматривать как результат суммирования, примененного к очевидному равенству $\xi_F^2 = \rho_i^2 + \xi_i^2$.

Подставив $\bar{n} \equiv k_{F0}^3/3\pi^2$ в формулу (7.13) (k_{F0} – волновое число фермиевских электронов неограниченного металла), получим

$$\nu = \frac{4}{3}\pi\xi_{F0}^3, \quad (7.14)$$

где $\xi_{F0} \equiv k_{F0}/k_0$, то есть величина ν равна удвоенному объему полусферы Ферми в ξ -пространстве в предельном случае $l \rightarrow \infty$ и $\nu = 2S/l$.

Очевидно, что с ростом l общая площадь кругов увеличивается, тогда как расстояние между соседними кругами уменьшается (см. (7.4)). Отсюда следует вывод, что с ростом l растет число кругов i_F , то есть электроны заполняют все новые и новые уровни в потенциальном ящике.

Положим $i_F = \text{const}$. Из формулы (7.11) получаем

$$\frac{d\varepsilon_F}{dl} = \frac{1}{i_F} \left(\frac{\nu}{2\pi} + \frac{d}{dl} \sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^2 \right). \quad (7.15)$$

Для того чтобы выяснить, как меняются корни уравнения (7.3) при изменении l , дифференцируем его обе части и находим, что

$$\frac{d}{dl} \xi_i^2 = -\frac{2\xi_i^2}{l + \frac{2}{\pi\sqrt{1-\xi_i^2}}} \leq 0. \quad (7.16)$$

Равенство здесь достигается только в пределе $l \rightarrow \infty$, когда $\xi_i \rightarrow 0$ при всех значениях i .

С ростом l круги на рис. 7.9 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 $\varepsilon_F = \xi_{i_F+1}^2$ (как это легко заметить из формулы (7.12)). Процесс опускания кругов сопровождается “пульсацией” полусферы Ферми. Ее радиус $\xi_F = \sqrt{\varepsilon_F}$ попеременно то увеличивается ($d\varepsilon_F/dl > 0$), то уменьшается ($d\varepsilon_F/dl < 0$), имея тенденцию в среднем к уменьшению.

Исследуем поведение функции $\varepsilon_F(l)$ в точках, где увеличивается число занятых уровней $i_F \rightarrow i_F + 1$. Соответствующее значение

l обозначим l_{i_F+1} . Пусть ε_F^- – предел функции $\varepsilon_F(l)$ при $l \rightarrow l_{i_F+1}$ слева, а ε_F^+ – предел при $l \rightarrow l_{i_F+1}$ справа. Их разность

$$\varepsilon_F^+ - \varepsilon_F^- = \frac{\xi_{i_F+1}^2 - \varepsilon_F^-}{i_F + 1}.$$

В точке $l = l_{i_F+1}$, как было отмечено выше, $\xi_{i_F+1}^2 = \varepsilon_F^-$, поэтому $\varepsilon_F^- = \varepsilon_F^+$, что означает непрерывность функция $\varepsilon_F(l)$. С ее производной дело обстоит иначе.

Обозначим $d\varepsilon_F^\pm/dl = \lim_{l \rightarrow l_{i_F+1} \pm 0} d\varepsilon_F/dl$. Их разность

$$\frac{1}{i_F + 1} \frac{d}{dl} (\xi_{i_F+1}^2 - \varepsilon_F^-) \leq 0.$$

В точках $l = l_{i_F+1}$ производная $d\varepsilon_F/dl$ испытывает скачок, причем величина скачка уменьшается с ростом l , так как при возрастании l число заполненных уровней i_F также растет.

Найдем предел функции $\varepsilon_F(l)$ при $l \rightarrow \infty$. Из (7.3) 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 (7.11) легко вычисляется, и

$$\varepsilon_F = \frac{\nu}{2\pi} \frac{l}{i_F} + \frac{1}{6l^2} (2i_F^2 + 3i_F + 1).$$

Для больших l из (7.12) следует

$$i_F \approx l\sqrt{\varepsilon_F}, \quad (7.17)$$

то есть i_F и l – величины одного порядка. Используя (7.17) и (7.14), в пределах выбранной нами точности получаем $\varepsilon_F = \varepsilon_{F0}$. Асимптотический вид функции $\varepsilon_F(l)$ при больших l будет определен позднее разложением в ряд по степеням $1/l$.

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 (3.56): $|U_0| = 3,50$ и $15,94$ эВ для Cs и Al, соответственно. В результате получаем $1,6 < l_{\min} < 3,5$. В дальнейшем 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 (7.3):

$$\frac{\xi_i}{\alpha} = -\frac{2}{\pi} \arcsin \xi_i + i. \quad (7.18)$$

Ищем ξ_i в виде разложения

$$\xi_i = \xi_i|_{\alpha=0} + \xi_i'|_{\alpha=0} \cdot \alpha + \frac{1}{2}\xi_i''|_{\alpha=0} \cdot \alpha^2 + \frac{1}{6}\xi_i'''|_{\alpha=0} \cdot \alpha^3 + \dots \quad (7.19)$$

Ограничимся членами порядка α^3 , что позволяет получить для энергии Ферми выражение с точностью α^2 . Из (7.18) легко видеть, что

$$\xi_i|_{\alpha=0} = 0, \quad \xi_i/\alpha|_{\alpha=0} = i. \quad (7.20)$$

Продифференцируем обе части (7.18) по α и результат умножим на α :

$$\xi_i' - \frac{\xi_i}{\alpha} = -\frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1 - \xi_i^2}} \alpha \xi_i'. \quad (7.21)$$

Полагая $\alpha = 0$, находим, что

$$\xi_i'|_{\alpha=0} = i. \quad (7.22)$$

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 (7.19), имеем

$$\xi_i = i\alpha - \frac{2i}{\pi}\alpha^2 + \frac{4i}{\pi^2}\alpha^3 + O(\alpha^4). \quad (7.23)$$

Вначале найдем выражение точности α для энергии Ферми. Для этого достаточно при подстановке в (7.11) ограничиться первыми двумя слагаемыми в выражении (7.23). 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 (7.11) для энергии Ферми не превысит по порядку величины $i_F\alpha^3$. Так как $i_F \simeq \sqrt{\varepsilon_F}/\alpha$ (см. (7.17)), то при таком способе расчета энергии Ферми будет достигнута требуемая точность α .

После указанной подстановки в (7.11) имеем

$$\varepsilon_F = \frac{\nu}{2\pi} \frac{1}{i_F\alpha} + \left(\frac{i_F^2}{3} + \frac{i_F}{2} \right) \alpha^2 - \frac{4i_F^2}{3\pi} \alpha^3 + O(\alpha^2). \quad (7.24)$$

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 нефизичными. Найдем теперь границы интервалов.

При $\alpha = \alpha_i$, $\varepsilon_F = \xi_{i+1}^2$. В нулевом приближении

$$\varepsilon_F = \frac{\nu}{2\pi} \frac{1}{i\alpha_{i+1}} + \frac{i^2}{3} \alpha_{i+1}^2, \quad \xi_{i+1}^2 = i^2 \alpha_{i+1}^2. \quad (7.25)$$

Используя (7.25) и (7.14), находим

$$\alpha_{i+1} = \frac{1}{i} \sqrt{\varepsilon_{F0}}. \quad (7.26)$$

Из (7.23) и (7.24) можно получить точное уравнение для определения α_{i+1} :

$$\frac{8i^3}{3\pi} \alpha_{i+1}^4 - \left(\frac{2i^3}{3} + \frac{3i^2}{2} \right) \alpha_{i+1}^3 + \frac{\nu}{2\pi} = 0. \quad (7.27)$$

По правилу знаков Декарта уравнение (7.27) имеет два действительных положительных корня. Один из них в нулевом приближении $\sim \sqrt{\varepsilon_{F0}}/i$, а другой – большего порядка малости. Нас интересует первый. Именно этот корень уравнения (7.27) определяет границы интервалов (α_{i+1}, α_i) с постоянным значением i_F :

$$\alpha_p = \frac{1}{i} \sqrt{\varepsilon_{F0}} + \frac{1}{2i^2} \sqrt{\varepsilon_{F0}} \left(\frac{4}{\pi} \sqrt{\varepsilon_{F0}} \mp 1 \right). \quad (7.28)$$

Знак $(-)$ соответствует $p = i+1$, а $(+)$ $p = i$. Таким образом ширина интервала (α_{i+1}, α_i) убывает с увеличением i (или l), как $1/i^2$: $\alpha_i - \alpha_{i+1} = \sqrt{\varepsilon_{F0}}/i^2$.

Исследование функции $\varepsilon_F(l)$ указывает на недостаточность использованного приближения (7.24), в котором она представляется лишь ступенчатой зависимостью, то есть самым тривиальным проявлением размерного эффекта. Для учета членов $\sim \alpha^2$ в правой части (7.24) следует учесть отброшенные ранее слагаемые

$$\frac{1}{6} \alpha^2 - \frac{2i_F}{\pi} \alpha^3 + \frac{4i_F^2}{\pi^2} \alpha^4. \quad (7.29)$$

Тогда зависимость $\varepsilon_F(l)$ на каждом интервале (l_i, l_{i+1}) , $i = 2, 3, \dots$ отображается вогнутой кривой. Заметим, что непосредственный численный расчет ε_F по формуле (7.24) 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 $d\varepsilon_F/dl$ испытывает скачок величины $-2\varepsilon_{F0}^{3/2}/i^2$. Слева функция растёт, а справа убывает. Скачок производной выражается в том, что на графике образуются “зубцы”. С ростом i острота зубцов уменьшается.

Асимптотический вид $\varepsilon_F(l)$. При больших значениях l формулу (7.12) можно привести к виду

$$i_F = \frac{\sqrt{\varepsilon_{F0}}}{\alpha} + O(\alpha^0). \quad (7.30)$$

Действительно, когда снимаем операцию отделения целой части числа, допускаем ошибку, величина которой меньше 1. Отброшенный член в (7.12) также не превышает 1.

Подставляя (7.30) в (7.24) и используя обычные единицы, получим

$$E_F = E_{F0} + \frac{\pi\hbar}{2} \sqrt{\frac{E_{F0}}{2m}} \left(1 - \frac{8}{3\pi} \sqrt{\frac{E_{F0}}{|U_0|}} \right) \frac{1}{L_z}. \quad (7.31)$$

Выражение в скобках положительно, то есть в асимптотике всегда $E_F > E_{F0}$.

Размерная работа выхода электронов определяется тривиально:

$$W_e = |U_0| - E_F. \quad (7.32)$$

В данной формулировке W_e представляет собой энергетическую дистанцию от верхнего занятого уровня квазинепрерывного спектра до вакуумного уровня электронов. W_e отличается от W_{e0} (для полубесконечного металла) и $W_e < W_{e0}$. Роль размерной зависимости положения дна ямы $U(L_z)$ обсуждалась в [290, 317] (см. далее §7.8).

7.7. Отклонение от закона Гука

Для определения силовых характеристик необходимо определить размернозависящую кинетическую энергию электронов. Обозначим полную кинетическую энергию электронной жидкости $\varepsilon \equiv K/|U_0|$. Кинетическая энергия отдельного электрона ε_p численно равна квадрату радиус – вектора точки в ξ – пространстве, изображающей его состояние. Вклад соответствующего участка круга

dS в общую кинетическую энергию $d\varepsilon = \varepsilon_p \sigma dS$, где плотность состояний σ определяется формулой (7.5). 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 $\rho_i = (\varepsilon_F - \xi_i^2)^{1/2}$. Имеем

$$\varepsilon = 4\pi l_x l_y \sum_{i=1}^{i_F} \int_0^{\rho_i} d\rho \rho (\xi_i^2 + \rho^2) = \pi l_x l_y \left(i_F \varepsilon_F^2 - \sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^4 \right). \quad (7.33)$$

Проводя суммирование с нужной точностью, находим

$$\varepsilon = \pi l_x l_y \left[\left(\frac{\nu^2}{4\pi^2} \frac{1}{i_F \alpha^2} + \frac{\nu}{3\pi} i_F^2 \alpha - \frac{4}{45} i_F^5 \alpha^4 \right) + \right. \\ \left. + \left(\frac{\nu}{2\pi} i_F \alpha - \frac{4\nu}{3\pi^2} i_F^2 \alpha^2 - \frac{1}{6} i_F^4 \alpha^4 + \frac{32}{45\pi} i_F^5 \alpha^5 \right) \right]. \quad (7.34)$$

Асимптотика этого выражения в обычных единицах

$$K = \frac{3}{5} N E_{F0} + \frac{3\pi\hbar}{8} N \sqrt{\frac{E_{F0}}{2m}} \left(1 - \frac{32}{15\pi} \sqrt{\frac{E_{F0}}{|U_0|}} \right) \frac{1}{L_z}, \quad (7.35)$$

где N – число валентных электронов в пластинке.

Выясним происхождение различных членов в выражении (7.35). Первое слагаемое в (7.35) – 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 (7.33) 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 (7.35) 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

$$d\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial l_x} dl_x + \frac{\partial\varepsilon}{\partial l_y} dl_y + \frac{\partial\varepsilon}{\partial l_z} dl_z$$

частные производные с обратным знаком представляют собой соответствующие компоненты безразмерной силы. Например, сила действующая в направлении оси z , имеет вид

$$f_z = - \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial l_z} \right)_{l_x, l_y}.$$

Реальная пластина представляет собой электрон – ионную систему, и поэтому полную силу, возникающую при деформации пластинки, в данной одночастичной формулировке задачи вычислить нельзя.

Для проведения сравнения с результатами эксперимента [597, 598] в рамках данной модели можно определить осцилляционную часть электронной силы при условии идеальной пластической деформации, то есть сохранении полного объема пластинки в процессе деформации:

$$f_z = - \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial l_z} \right)_V.$$

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 :

$$\frac{F_z}{N} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{\pi\bar{n}}{i} + \frac{2\pi^2}{3} \frac{i^2}{L_z^3} - \frac{\pi^3}{9\bar{n}} \frac{i^5}{L_z^6} + \pi^2 \frac{i}{L_z^3} - \frac{4\pi^2}{k_0} \frac{i^2}{L_z^4} - \frac{5\pi^3}{24\bar{n}} \frac{i^4}{L_z^6} + \frac{16\pi^3}{15\bar{n}k_0} \frac{i^5}{L_z^7} \right). \quad (7.36)$$

Таблица 7.1. Энергия первого занятого уровня ($1s$ -состояние, $\varepsilon_{1s} < 0$) в сферических кластерах Na_N , рассчитанная В. Экардтом [97] (рис. 2.4)

N	8	18	20	34	40	58	68	90
$-\varepsilon_{1s}$ [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	
$-\varepsilon_{1s}$ [эВ]	5,63	5,64	5,86	5,79	5,91	5,92	5,81	

7.8. Осцилляции работы выхода и силы 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 $W_{e0} = 4,25, 5,15$ и $2,75$ эВ, соответственно¹.

На рис. 7.11 представлены результаты расчетов работы выхода электронов из изолированных пластинок разной толщины. Во всем диапазоне размеров соблюдается неравенство $W < W_0$. Эти зависимости в целом хорошо согласуются с экспериментом [578], результатами самосогласованных вычислений методом Кона–Шэма для цилиндрических нанопроволочек бесконечной длины [604, 606, 611] и пластинок [605], но не с результатами расчетов в [601–603]. Амплитуды наибольших осцилляций работы выхода $\sim 0,1 \dots 0,2$ 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 зубцы смещены влево. Эти особенности хорошо описываются приближенными соотношениями $1 - W/W_0 \sim 1/r_s L$, $\Delta L \sim r_s$ и $L_i \sim i r_s$, которые следуют из формул (7.28) и (7.31).

Для выяснения роли размерной зависимости дна ямы рассмотрим данные, представленные в табл. 7.1. Они извлечены из результатов самосогласованных вычислений в [97]. Энергетический спектр электронов в этой работе рассчитан в самосогласованном

¹В дальнейшем для удобства нижний индекс “e” (электроны) опускаем.

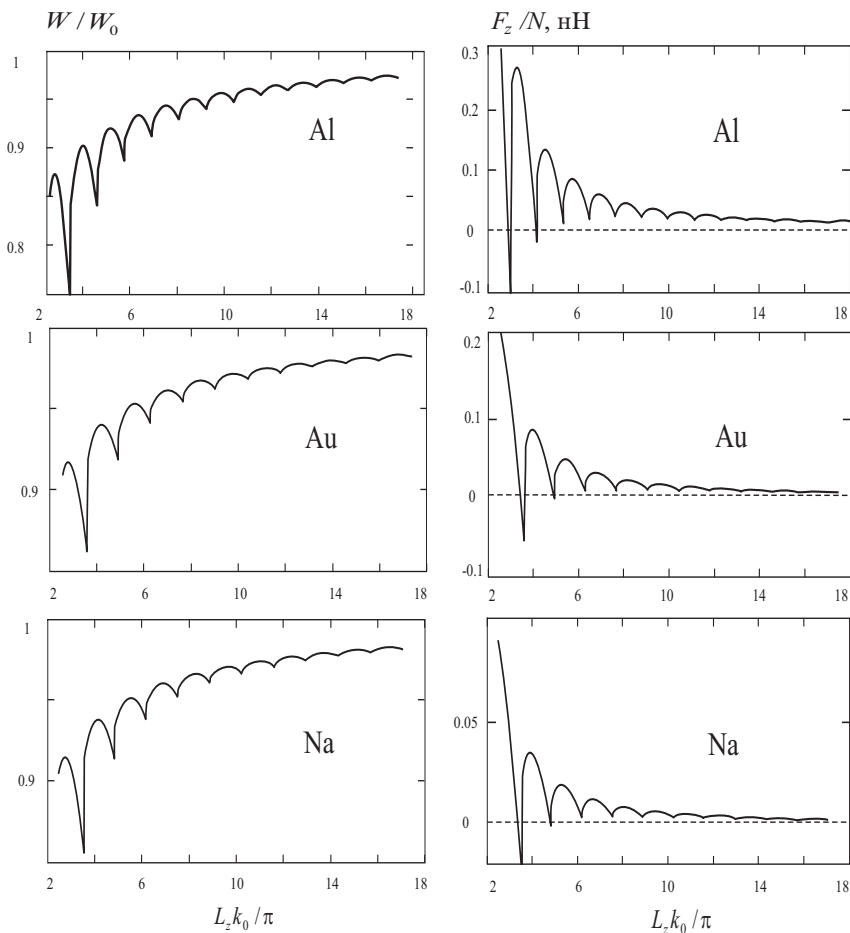


Рис. 7.11. Размерная зависимость работы выхода электронов и осцилляционная часть упругой силы F_z/N пластинок различной толщины [317]

сферическом потенциале, форма которого далека от прямоугольной².

В нашей “эквивалентной схеме” нижний занятый уровень “следит” за положением плоского дна ямы и с расширением ямы (то

²В [612] этот самосогласованный потенциал детально исследован и представлен в параметризованном виде, что дает возможность с хорошей точностью рассчитывать спектр электронов, не пользуясь схемой самосогласования.

есть при $N \rightarrow \infty$ опускается на ее дно $U_0 \approx -6$ эВ (энергия отсчитывается от вакуумного уровня). Следовательно, по размерному поведению нижнего уровня ε_{1s} в потенциальном профиле сферического кластера [97] (табл. 7.1) можно с уверенностью судить о размерной зависимости глубины “эквивалентной” прямоугольной ямы³. 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 (7.32), и вклад ее в (7.31) второстепенный. Учет зависимости $U(L_z)$ приводит к усилению неравенства $W < W_0$.

Из рис. 7.11 может быть определена также контактная разность потенциалов $\delta\phi = W_0 - W$, возникающая при контакте пластинки с берегами. Возникающая разность потенциалов (гораздо меньше предсказанной в [593]) 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. 7.11 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 (7.36): $(F_z/N)_i \sim ir_s^3$. Первая амплитуда осцилляционной части силы F_z/N для Au (она соответствует толщине пластинки в 1 атом) имеет величину 0,2 нН, что гораздо меньше экспериментального значения, равного 1,5 нН для нити [597]⁴. 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 [613]. В [614] поднимается вопрос о неконсервативности упругой силы в случае протекания тока.

7.9. Квантовый образец в “точечном” контакте

В [607–610] рассматривался параллелепипед объемом $V = a \times a \times L$, где L обозначает его длину вдоль оси z . Неравенства $a \gg L$

³Упомянутой величине ε_{1s} на рис. 3.10 соответствует ε_0 .

⁴Для пластинки экспериментальные данные отсутствуют.

и $a \ll L$ соответствуют геометрии пластинки и нити, соответственно. 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 $U < 0$

$$-U = W + E_F, \quad (7.37)$$

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

$$W(E_F) = \frac{B}{r_s^{3/2} E_F^{1/2}}, \quad (7.38)$$

где $B = 0,3721$ а. е. для золота было использовано в [608] для нанопроволочки. Первоначально оно было предложено для полубесконечного металла [615]. Его вывод основан на концепции действия сил изображения [616] и спонтанной поляризации металлической плазмы. Из таких соображений определяется то расстояние от классической металлической поверхности, начиная с которого действуют силы изображения⁵.

Разрешенные уровни 2D и 1D систем (кинетические энергии электронов) составляют квазиконтинуум. Компоненты волновых

⁵Несмотря на то, что выражения, полученные в [615–617] дают для большого количества металлов хорошие значения работы выхода электронов (положительной по знаку), с нашей точки зрения, использование классической электростатики (сил изображения) при определении такой квантовой характеристики, как работа выхода, вызывает сомнение: силы изображения “безразличны” к знаку заряда эмиттируемой частицы. Из экспериментов же следует, что работа выхода позитрона из Na положительна, а из Al отрицательна по знаку (см. §2.5). Несмотря на это, использование таких удобных выражений, как (7.38), позволяет простейшим способом (с помощью (3.56)) учесть размерные осцилляции дна ямы в низкоразмерных системах.

векторов находятся решением уравнений

$$k_\beta M = \beta\pi - 2 \arcsin\left(\frac{k_\beta}{k_0}\right), \quad (7.39)$$

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 (7.10) и

$$D(E) = \frac{L}{V} \sqrt{\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2}} \sum_{j,s}^+ (E - E_j - E_s)^{-1/2} \quad (7.40)$$

для конечной пластинки и нити, соответственно.

Напомним, что в (7.10) для пластинки i_E - целая часть числа [...],

$$i_E = \left[\frac{kL + 2 \arcsin(k/k_0)}{\pi} \right], \quad (7.41)$$

где $\hbar k = \sqrt{2mE}$.

В (7.40) 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

$$N = \frac{a^2 m}{\pi \hbar^2} \sum_{i=1}^{i_F} (E_F - E_i), \quad (7.42)$$

где i_F - номер наивысшей занятой подзоны, i_F равно i_E в (7.41) с заменой $k \rightarrow k_F$.

Для нити

$$N = 2L \sqrt{\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2}} \sum_{j,s}^+ (E_F - E_j - E_s)^{1/2}. \quad (7.43)$$

Полная кинетическая энергия всех электронов в нити равна

$$K = \frac{2L}{3} \sqrt{\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2}} \sum_{j,s}^+ (E_F - E_j - E_s)^{1/2} (E_F + 2E_j + 2E_s). \quad (7.44)$$

Измеряемой характеристикой изолированного конечного образца является потенциал ионизации

$$IP = W + \frac{e^2}{2C}, \quad (7.45)$$

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 величиной, но не измеряемой непосредственно. Выражение (7.45) можно интерпретировать как влияние электрической зарядки 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 пластинки и нити можно воспользоваться хорошо известными выражениями для емкости сфероидов: диска толщины L и иглы длины L [618].

Решая совместно уравнения (7.39) и (7.42) или (7.43), используя (7.37) и (7.38), можно определить E_F , а затем E_p , W и K как функцию E_F для пластинки и нити.

Упругая сила в общем случае должна определяться как $F_z = -dE_t/dL$, 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 электрон-ионной системы отрицательна [608,619]. Использование вириальной теоремы следует рассматривать как выход за рамки данного одночастичного подхода, в котором подсчитать полную потенциальную энергию не представляется возможным:

$$F_z = \frac{dK}{dL}. \quad (7.46)$$

Вследствие использования вириальной теоремы выражение (7.46) отличается знаком от соответствующих формул в [252, 594–596].

При введении образца в контакт с берегами происходит выравнивание химических потенциалов электронов, и электронную систему следует рассматривать как открытую при условии $W(L_z) =$

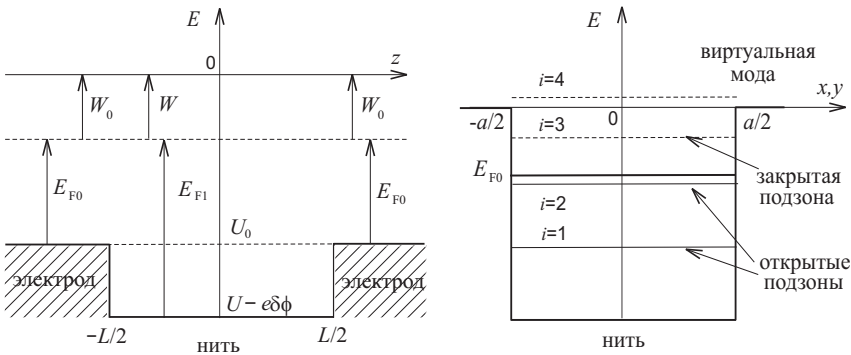


Рис. 7.12. Энергетические схемы: а – контакта в равновесии, б – поясняющая скачки кондактанса

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. 7.12).

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 имеющего заряд $+e\delta N$ 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, получим

$$W_0 - W - \frac{e^2}{2C}(2\delta N + \Delta) = 0. \tag{7.47}$$

Заметим, что величина Δ может быть бесконечно малой, потому что через контакт “последний” электрон может переходить только частично (то есть его с отличной от нуля вероятностью можно обнаружить по обе стороны геометрического контакта)⁶.

Предполагается также, что C соответствует полной емкости C_c обоих контактов. Справедливость такого предположения зависит

⁶ δN можно считать непрерывной величиной. Эта ситуация типична для одно-электронных приборов [15] (см §9.3).

от геометрии кластера и его окружения. Вблизи краев параллелепипеда избыточный положительный заряд вследствие 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 (7.47) получим

$$e\delta\phi = W_0 - W. \quad (7.48)$$

Теперь, например, энергетический спектр E_{j_1} оставшихся в пластинке электронов $N_1 = N - \delta N$ может быть найден решением (7.39) для прямоугольной ямы другой глубины

$$U_1 = U - e\delta\phi, \quad (7.49)$$

где U соответствует изолированной пластинке.

Сравнивая (7.49) с (7.37) и используя (7.48), находим в условиях равновесия совпадение энергий Ферми в изолированном кластере E_F и кластере в контакте E_{F1} . Величина δN находится из выражения (7.42), 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 (7.44) аналогично изолированной нити, но с изменившимися 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:

$$F_1 = -\frac{d\Omega}{dL}, \quad (7.50)$$

где избыточный термодинамический потенциал Ω равен

$$\Omega = E_1 + W_0 N_1, \quad (7.51)$$

и $E_1 = -K_1$ в соответствии с вириальной теоремой.

Когда в результате деформации подзоны, поднимаясь вверх по шкале энергий, пересекают уровень Ферми (рис. 7.12), проявляются особенности плотности состояния электронов и возникают скачки кондактанса.

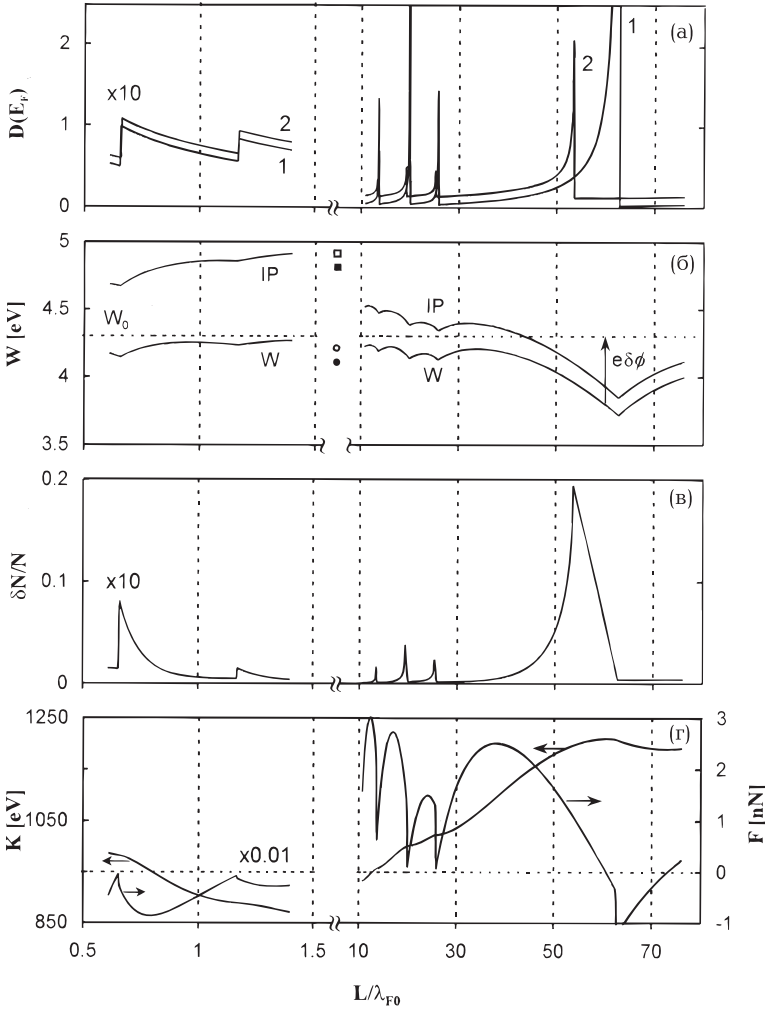


Рис. 7.13. Размерные зависимости характеристики образца [610]: *a* – плотность состояний в изолированном образце (1) и образце в контакте (2); *б* – работа выхода и потенциал ионизации; *в* – часть электронов, покинувших образец в результате контакта; *г* – полная кинетическая энергия электронов K и упругая сила F изолированного образца

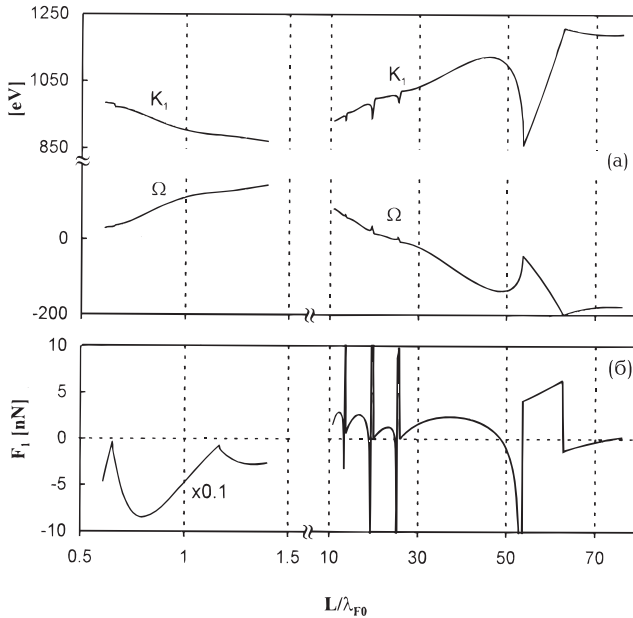


Рис. 7.14. *a* – полная кинетическая энергия K_1 , термодинамический потенциал Ω , *б* – упругая сила F_1 пластинок и нитей в контакте с электродами [610]

Вычисления были проведены для набора изолированных (рис. 7.13), а затем приводимых в контакт с берегами образцов Au (рис. 7.14). 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: $\sqrt{\pi}r_s < L < 13a_0$ для пластинки и $L_0/10 > a > \sqrt{\pi}r_s$ для нити, $a_0 = \hbar^2/me^2$ – радиус Бора, а длина нити $L = L_0 + \Delta L$ увеличивалась примерно в 7 раз. Таким образом величина L предполагалась непрерывной.

На рис. 7.13, *a* 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 (7.43).

На рис. 7.13,б 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 неожиданным⁷. Ответ прост: размерная составляющая в $W(L)$ конкурирует с членом $e^2/2C$ в выражении (7.45). 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. 7.13,а). В случае $a = L$ имеем дело с металлическим кубиком, потенциал ионизации которого должен быть близок к потенциалу ионизации сферы. Для сравнения величины W и IP для жесткого (верхние значки: пустые квадрат и кружок) и самосжатого (нижние значки) сферического кластера объемом 4 нм^3 [619] помещены “между” пластинками и нитями.

На рисунке указаны также величины разности потенциалов $\delta\phi$, возникающей при контакте нитей. Возникающая разность потенциалов приводит к сдвигу глубины потенциальной ямы, а это в свою очередь (см. рис. 7.13,а) приводит к сдвигу плотности состояний (кривая 2) в область больших сечений (или меньших длин).

На рис. 7.13,в приведена размерная зависимость числа электронов δN , покинувших пластинку или нить. Для поперечного размера нити a порядка атомного диаметра величина δN составляет более 20 % от первоначального числа электронов. Учет контактной разницы 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. 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 кубiku в контакте.

На рис. 7.14 приведены результаты вычисления полной кинетической энергии электронов $K_1(L)$, термодинамического потенциала Ω и упругой силы до и после приведения образца в контакт. Значения K кубика асимптотически близки к $\frac{3}{5}NE_{F0}$.

⁷См. также обсуждение вычислений в §3.5.

Амплитуды осцилляций силы $F(L)$ изолированной нити находятся в пределах от 1.5 до 3 нН и хорошо согласуются с измеренными величинами [597]. 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 сдвигом 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 (7.51) только частично сглаживает осцилляции $\Omega(L)$, тогда как для ямы с непроницаемыми стенками они вообще исчезают [609]. 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 вследствие несовпадения плотностей состояний. Возможно, в эксперименте эти всплески теряются на фоне тепловых флуктуаций формы нити при деформации⁸. Наиболее полный обзор по данной тематике дан в [621].

Итак, результатами серии работ [290, 317, 607–610] явилось следующее:

1. Построена строгая аналитическая теория размернозависящих энергетических и силовых характеристик металлической пленки в рамках одночастичных представлений.

2. Впервые показано, что потенциал ионизации ограниченного образца может быть меньше работы выхода из полубесконечного металла. Важным следствием теории является то, что работа выхода электронов из низкоразмерных металлических структур всегда меньше работы выхода из полубесконечного металла. Этот вывод в целом хорошо согласуется с результатами недавних экспериментов и самосогласованных вычислений методом Кона–Шема для цилиндрических нанопроволочек и пластинок.

⁸Поверхностную 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 [620].

Глава 8

ЭКСИТОНЫ. СПЕКТРОСКОПИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

8.1. Экситоны в полупроводниках

Простейшее возбуждение электронной системы полупроводника состоит в переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости. При этом в валентной зоне остается дырка. Электрон и дырка притягиваются за счет кулоновского взаимодействия. Они могут образовать квазичастицу, похожую на атом водорода или, точнее, на позитроний, поскольку обе частицы легкие. Эта квазичастица, которая состоит из электрона и дырки, называется *экситоном Ванье–Мотта* или *экситоном большого радиуса*. Размеры экситона Ванье–Мотта большие по сравнению с периодом решетки твердого тела. Именно это обстоятельство дает возможность с определенным приближением рассматривать взаимодействие между электроном и дыркой как кулоновское взаимодействие двух точечных зарядов, ослабленное в ϵ раз, где ϵ – диэлектрическая проницаемость материала.

Атомы или молекулы кристалла есть диполи, которые существуют или сами по себе, или возникают под действием электрического поля, которое смещает разноименные заряды. Диполи стремятся возвратиться так, чтобы возле положительной дырки образовалась экранирующая “шуба” из отрицательных зарядов, а возле отрицательных электронов – “шуба” из положительных зарядов. Таким образом, происходит ослабление кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, которые находятся на расстоянии r , сила притяжения: $F = e^2/\epsilon r^2$. Для полупроводников характерны значения $\epsilon > 10$. *Экситоном малого радиуса (экситоном Френкеля)* называют связанное состояние электрона и дырки, которые размещены вблизи одного атома или молекулы. Экситоны Френкеля характерны для молекулярных кристаллов. Движение экситона Френкеля определяется передачей возбуждения от

одного атома (или молекулы) к другому. При этом радиус возбужденного состояния (радиус экситона Френкеля) приблизительно равен размеру атома. Поэтому экситоны Ванье–Мотта являются связанными состояниями электрона и дырки, которые могут находиться на разных узлах кристаллической решетки, а экситоны Френкеля можно представить как предельный случай экситонов Ванье–Мотта, если электрон и дырка размещены на одном и том же узле. Экситоны Френкеля существуют и в биологических структурах вне кристаллического упорядочения.

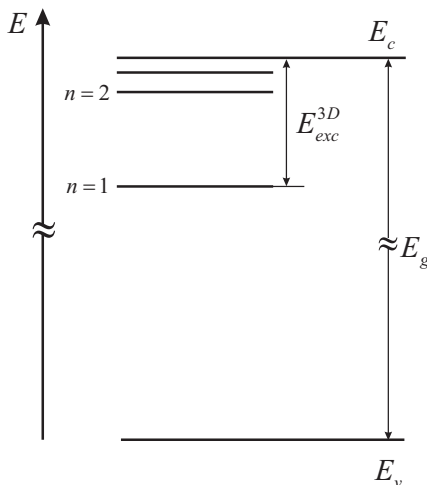


Рис. 8.1. Уровни энергии экситона

Хотя экситон состоит из электрона и дырки, его можно считать элементарной частицей в тех случаях, когда энергия взаимодействия электрона и дырки того же порядка, что и энергия их движения, а энергия взаимодействия между двумя экситонами мала по сравнению с энергией любого из них. Экситон можно считать элементарной квазичастицей в тех явлениях, в которых он выступает как целое образование, которое не поддается действиям, способным его разрушить.

Так, в спектрах поглощения и люминесценции многих кристаллов появляются не связанные с примесями и дефектами узкие полосы, обусловленные поглощением и излучением экситонов. Экситонные уровни энергии размещены внутри запрещенной зоны вблизи дна зоны проводимости (рис. 8.1). Спектры поглощения

содержат водородоподобную серию линий. Тем не менее, зарегистрировать такие спектры, как правило, можно лишь в полупроводниках, которые содержат мало дефектов и примесей, при глубокоом охлаждении кристаллов к гелиевым температурам.

При взаимодействии экситонов с фотонами возникают новые квазичастицы – смешанные экситон-фотонные состояния, называемые *поляритонами*. Свойства поляритонов (например, их закон дисперсии) существенно отличаются от свойств как экситонов, так и фотонов. Поляритоны играют существенную роль в процессах переноса энергии электронного возбуждения в кристалле, они обуславливают особенности оптических спектров полупроводников в области экситонных полос и др.

При малых концентрациях экситоны ведут себя в кристалле подобно газу квазичастиц. При больших концентрациях становится существенным их взаимодействие. Возможно образование связанного состояния двух экситонов – экситонной молекулы (биэкситона). Однако, в отличие от молекулы водорода, энергия диссоциации биэкситона значительно меньше, чем его энергия связи (эффективные массы электронов и дырок в полупроводниках одного порядка).

При повышении концентрации экситонов расстояние между ними может стать порядка их радиуса, что приводит к разрушению экситонов. Это может сопровождаться возникновением “капель” электронно – дырочной жидкости. Образование электронно – дырочных капель в таких полупроводниках, как Ge и Si, сказывается в появлении новой широкой линии люминесценции, сдвинутой в сторону уменьшения энергии фотона. Электронно – дырочные капли обладают рядом интересных свойств: высокой плотностью электронов и дырок при малой (средней по объёму) концентрации, большой подвижностью в неоднородных полях и т.п.

При малых концентрациях экситонов экситон, состоящий из двух фермионов (электрона проводимости и дырки), можно рассматривать как бозон. Это означает, что возможна бозе – эйнштейновская конденсация экситонов (накопление большого их числа на наиминимуме энергетическом уровне). Бозе – эйнштейновская конденсация может привести к существованию в кристалле незапускающих потоков энергии. Однако, в отличие от сверхтекучего жидкого гелия или сверхпроводника, сверхтекучий поток экситонов может существовать не сколь угодно долго, а лишь в течение времени жизни экситонов.

Спектр экситонов анализируют путем решения уравнения Шредингера для электрона и дырки, которые двигаются в периодическом поле кристалла и взаимодействуют друг с другом по закону Кулона. При этом можно показать, что экситон движется как свободная частица с массой $M = m_e + m_h$, где $m_{e,h}^*$ – эффективная масса электрона (дырки). В одно и то же время относительное движение электрона и дырки можно вообразить себе как движение электрона с массой $m_{e,h}^*$ вокруг неподвижной дырки ($m_{e,h}^* = m_e m_h / (m_e + m_h)$ – приведенная эффективная масса электрон-дырочной пары).

Энергия связи экситона, то есть энергия, необходимая для того, чтобы разорвать экситон на электрон и дырку,

$$E_{\text{exc}}^{3D} = \frac{e^4 m_{e,h}^*}{2\epsilon^2 \hbar^2} \equiv \frac{e^2}{2\epsilon a_{\text{exc}}}, \quad (8.1)$$

где

$$a_{\text{exc}} = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_{e,h}^*} \quad (8.2)$$

– эффективный (или боровский) радиус экситона, индекс 3D указывает на возможность для экситона двигаться во всех трех направлениях. Так же, как и для атома водорода, энергетический спектр экситона имеет вид

$$E_n^{3D} = -E_{\text{exc}}^{3D} \frac{1}{n^2}, \quad (8.3)$$

где n – целое число, а энергия отсчитывается от дна зоны проводимости.

Поскольку у большинства полупроводников эффективная масса электрона приблизительно на порядок меньше массы свободного электрона, из (8.1) вытекает, что экситоны в полупроводниках – довольно рыхлые квазичастицы. Для них энергия связи в тысячи раз меньше, чем энергия связи электрона в атоме водорода (13,5 эВ). Эффективный радиус экситонов в полупроводниках в сотни раз превосходит боровский радиус водорода. Так, для кристалла GaAs: $E_{\text{exc}}^{3D} = 4,2$ мэВ, $a_{\text{exc}} = 15$ нм.

Малые значения энергии связи экситонов в полупроводниках препятствуют наблюдению экситонных переходов при $T = 300$ К, поскольку средняя тепловая энергия ~ 26 мэВ. Кроме того, эффективность поглощения и преломление света на частоте экситонного перехода (сила осциллятора экситонного перехода) маленькая вследствие больших значений эффективного радиуса экситона.

Итак, два обстоятельства препятствуют созданию полупроводниковых приборов, которые могли бы работать на экситонных переходах:

- 1) малая энергия связи экситонов и распад экситонов при комнатной температуре для большинства полупроводников;
- 2) вклад экситонных состояний в оптические константы полупроводников мал вследствие больших значений экситонных радиусов (маленькие силы осцилляторов экситонных переходов) [623, 624].

Частично увеличить энергию связи и осцилляторов можно в низкоразмерных структурах, то есть в структурах, линейные размеры которых сравнимы с a_{exc} . При $l < a_{\text{exc}}$ экситон не существует поскольку неопределен его квазиимпульс. В случае, если ограничение движения происходит в одном направлении (в слое с поперечным размером $d \ll R_{\text{exc}}$), экситон становится двумерным и его энергетический спектр

$$E_n^{2D} = -E_{\text{exc}}^{3D} \frac{1}{(n - 1/2)^2}. \quad (8.4)$$

Таким образом, энергия связи 2D-экситона при $n = 1$ увеличивается в 4 раза, а его эффективный радиус уменьшается вдвое сравнительно с трехмерным случаем. В этом случае существует такое экситонное состояние, в котором электрон и дырка взаимодействуют не только электростатически, но и косвенно, посредством поляризационного взаимодействия, которое может быть преобладающим.

В последние годы в физике полупроводников наметилось резкое изменение интересов в пользу гетеросистем сниженной размерности. К ним принадлежат квантовые ямы, квантовые нити и квантовые точки а также переходные состояния между ними (рис. 8.2). Изменяя размерность и регулируя величину квантового ограничения, можно радикальным способом менять энергетический спектр системы. Это содействует не только решению фундаментальных проблем квантовой механики и физики полупроводниковых кристаллов, но и созданию абсолютно новых полупроводниковых приборов. Появился даже термин “зонная инженерия” подобно к “генной инженерии” в биологии для обозначения искусственного создания новых материалов с заданной зонной структурой или же заданным спектром электронных энергетических уровней.

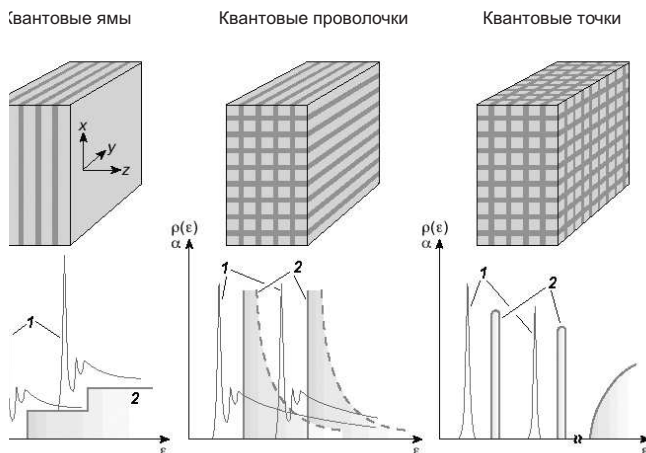


Рис. 8.2. Экситонное поглощение (1) и плотность электронно-дырочных состояний (2) в низкоразмерных системах

Низкоразмерные системы стабилизируют экситонные состояния, делая их стойкими в намного более широком диапазоне температур и внешних электрических полей. Энергия связи и сила осциллятора экситонных состояний в низкоразмерных системах существенным образом возрастают, способствуя практической реализации экситонных эффектов даже при комнатной температуре. Экситонная спектроскопия из могучего исследовательского инструмента, который превращает плавные и маловыразительные спектры оптических переходов между континуумом зонных состояний в высокочувствительные и информативные узколинейчатые спектры, начала превращаться и в источник новых идей и средств полупроводникового приборостроения. Появились оптические модуляторы, переключатели и бистабильные элементы, оптические транзисторы и лазеры, принцип действия которых основан на свойствах экситонного газа. Эти приборы отличаются высокой чувствительностью к управляющему внешнему воздействию.

Квантовое ограничение реализуется в тех случаях, если характерная квантовая длина носителя заряда, определяемая длиной волны де Бройля или же размером волновой функции квазичастицы, становится равной или меньшей соответствующего размера объекта.

Условие образования квантовой ямы можно записать так: $L_z \leq a_{e,h}^*$. В случае ограниченного движения объекта (квантовый провод) в двух направлениях, например z и x , остается лишь одно направление свободного движения, тогда как два других квантуются. Условие образования квантовой нити: $L_{z,x} \leq a_{e,h}^*$. Если ограничены все три направления движения, то это квантовая точка. В отличие от математической точки она может быть ощутимых размеров и включать много тысяч атомов. Условием образования квантовой точки соответственно будет $L_{z,x,y} \leq a_{e,h}^*$.

Создание и исследование низкоразмерных систем стали возможными благодаря разработке прецизионных методов изготовления гетеропереходов. Толщина слоев при выращивании квантовых ям и сверхрешеток устанавливается с точностью до одного атомного монослоя. Затем из них могут быть изготовлены квантовые нити и точки методами фотолитографии, химической или плазменной гравировки, а также окислением, диффузией или имплантацией ионов определенного материала. Тем не менее в случае 0D-структур наиболее эффективными оказались методы, основанные на самоорганизации растущего слоя при подобранных соответствующим образом условиях.

В нульмерных объектах плотность состояний отвечает дельта-функции. Характерно, что при увеличении номера состояния в 2D- и 1D-структурах хвосты предшествующих уровней, перекрываясь, приближают общую картину к трехмерной. В 0D-ситуации сплошной фон плотности состояний может отсутствовать до самой границы ионизации.

Как и в объемном случае, межзонное поглощение сопровождается образованием экситонов. Причем уменьшение размерности делает полное экранирование кулоновского взаимодействия в принципе невозможным и создает условия для образования экситонов. Типичный спектр поглощения квантовыми ямами одинаковой ширины, которые повторяются много раз, с относительно широким барьером (так называемыми Multiple Quantum Wells – MQW) является последовательностью экситонных максимумов, связанных энергиями связи $E_n^{3D} < E_n(L_z) < E_n^{2D}$ с соответствующими ступеньками плотности состояний.

Если масса дырки меньше массы электрона с увеличением L_z становится вероятной ситуация, при которой $a_{exc} > L_z > a_{e,h}^*$ (радиус экситона всегда больше боровских радиусов электрона и дырки, поскольку приведенная масса электрона и дырки всегда

меньше обеих масс по отдельности). Тогда возможно квантование энергии экситона как целого, но в выражении для энергии эффективную массу следует заменить на трансляционную массу экситона $M = m_e^* + m_h^*$. Характерная структура собственно экситонного квантования наблюдается вплоть до размеров $L_z \gg a_{\text{exc}}$, когда эффекты квантования электронов и дырок по отдельности уже несущественны.

8.2. Экситоны в структурах с квантовыми ямами

Квантовые ямы – это планарные гетероструктуры, в которых нанометровых размеров слой одного полупроводника размещен между более толстыми слоями другого. Например, в гетероструктуре $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$, где x – атомная концентрация алюминия, ширина запрещенной зоны внутреннего слоя GaAs меньше ширины запрещенной зоны соединения, которое образует внешние (барьерные) слои. Для электронов проводимости, как и для дырок в валентной зоне, внутренний слой GaAs играет роль потенциальной ямы, которая ограничивает движение вдоль оси z (в плоскости, перпендикулярной к z , движение остается свободным). Пространственное ограничение движения называют конфайнментом (от англ. confinement – пленение).

Энергетический спектр системы определяет ее отклик на внешнее электромагнитное возмущение. Так, в атомах и молекулах оптические спектры излучения и поглощения состоят из резких линий, и совокупность этих линий есть характерной особенностью лишь для данного атома или молекулы.

Одно из простейших возбужденных состояний кристалла можно представить как переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. Электрон может переносить энергию возбуждения (и отрицательный электрический заряд), а вакантное место (дырка), которое осталось в валентной зоне, также принимая участие в переносе энергии возбуждения, переносит положительный заряд. Электрон и дырка могут в результате разного рода взаимодействий в системе изменять свои квазиимпульсы. Их поведение, например во внешнем электрическом поле, существенным образом зависит от взаимодействия между электронами и ионами всего кристалла. Для описания движения зарядов в кристалле вводят

так называемые эффективные массы электрона и дырки. Структура валентной зоны предполагает наличие двух сортов дырок – так называемых тяжелых и легких дырок с соответствующими эффективными массами m_{HH} и m_{LH} .

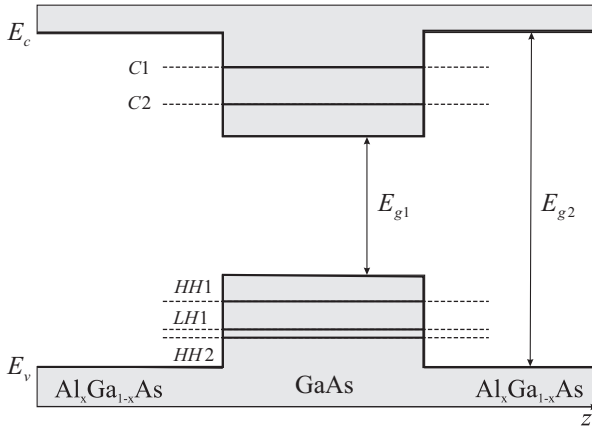


Рис. 8.3. Схема подзон размерного квантования в гетероструктурах с квантовой ямой

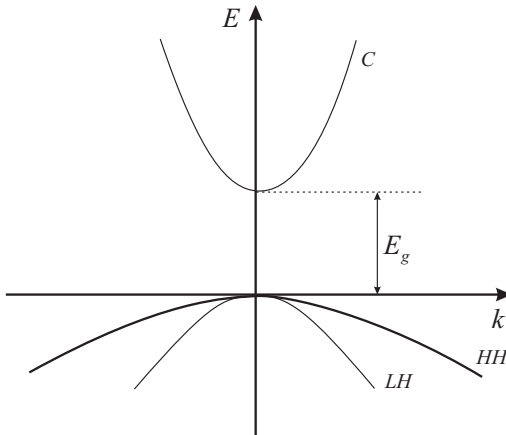


Рис. 8.4. Зависимость энергии от волнового числа: зона проводимости (C) и валентные зоны тяжелых (HH) и легких (LH) дырок для $k \leq \pi/a$

Переход электрона проводимости на вакантное место в валентной зоне (аннигиляция электрона и дырки) сопровождается излучением кванта света с частотой $\omega_n = E_g/\hbar$. Наличие таких возбужденных состояний, как экситоны Ванье, служит причиной появления в оптических спектрах излучения и поглощения полупроводников достаточно резких пиков при $\omega_n < E_n^{3D}/\hbar$. В частности, может проявляться водородоподобная серия пиков при частотах

$$\omega_n = E_n^{3D}/\hbar. \quad (8.5)$$

При $n \rightarrow \infty$ эта серия сходится к $\omega_n = E_g/\hbar$. В реальных полупроводниках излучение и поглощение на частотах ω_n обычно имеет место при низких температурах. Средняя тепловая энергия достаточна для того, чтобы через короткое время (меньше времени излучения экситоном кванта света) 3D-экситон с энергией связи близко 5 мэВ распался на его составные: электрон и дырку. Экситонные линии (8.5) в оптических спектрах при комнатной температуре, естественно, отсутствуют. Наблюдение таких линий в наноструктурах ставит прежде всего вопрос об энергии связи экситона в низкоразмерных системах.

Сравнительно несложно получить точное решение задачи для 2D-экситона Ванье. Энергетический спектр 2D-экситона имеет вид (8.2). Дальнейшее снижение размерности системы к единице приводит к довольно примечательному результату [625]: серия уровней (8.2) сохраняется, тем не менее из нее выпадает нижний уровень, энергия которого стремится к $-\infty$. Это означает, что в 1D-системах экситонов Ванье фактически не существует. Причина состоит в очень быстром возрастании величины энергии взаимодействия электрона и дырки при $r \rightarrow 0$.

Наноструктуры, как правило, не являются строго 2D-, 1D- или 0D-системами. Отличие диэлектрических проницаемостей компонентов наноструктуры, например материалов квантовой ямы и барьерных слоев, также приводит к неоднородной поляризации структуры [626]. Обнаруживается, что при $r \ll d$ имеет место логарифмическая зависимость энергии взаимодействия от расстояния:

$$U(r) = \frac{2e^2}{\epsilon d} \ln \frac{d}{r} + \text{const}, \quad (8.6)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость материала квантовой ямы. Таким образом, на маленьких расстояниях взаимодействие вследствие конфинмента и электрической неоднородности структуры

существенным образом отличается от однородного, что сказывается на величине энергии связи 2D-экситона в основном ($n = 1$) состоянии [627]:

$$E_1 = \frac{e^2}{\epsilon d} \left[\ln \left(\left(\frac{\epsilon}{\epsilon'} \right)^2 \frac{d}{a_{\text{exc}}} \right) + \text{const} \right], \quad (8.7)$$

где ϵ' - диэлектрическая проницаемость барьерных слоев.

Характерно, что эффективный боровский радиус экситона намного больше ширины квантовой ямы: $a_{\text{exc}} \gg d$. При выполнении этого неравенства логарифм в уравнении (8.7) принимает большие значения, и энергия основного состояния экситона в квантовой яме существенно отличается от значения с (8.2). При $\epsilon' \ll \epsilon$ может оказаться, что $|E_1| > |E_1^{2D}|$, поскольку туннельное проникновение электрона и дырки в области барьерных слоев с маленькой диэлектрической проницаемостью приводит к эффективному увеличению их кулоновского взаимодействия.

Сравнивая результаты, полученные для 3D- и 2D-экситонов, со значениями энергии связи, определенными из оптических экспериментов в реальных структурах с квантовыми ямами, можно убедиться в том, что поведение экситонов в таких структурах не может быть удовлетворительно описано на основе простых 3D- или 2D-моделей. Свойства реального экситона отвечают промежуточному состоянию между свойствами 3D- и 2D-экситонов. Можно предположить, что эти свойства отвечают экситону, который размещен в некотором пространстве дробной размерности α , причем $2 < \alpha < 3$. Задача квантовой механики о движении двух частиц, которые притягиваются по закону Кулона, в пространстве дробной размерности недавно нашла свое решение [628]. Энергетический спектр связанных состояний имеет вид

$$E_n^{\alpha 3D} = - \frac{E_n^{3D}}{\left(n - \frac{\alpha-3}{3} \right)^2}. \quad (8.8)$$

К сожалению, не существует физически обоснованного способа выбора величины α для конкретной структуры с квантовой ямой. Довольно удачным есть предположение [629] о том, что α может быть связано с безразмерным параметром γ , который определяется отношением среднего расстояния между электроном и дыркой вдоль оси z к эффективному боровскому радиусу экситона. В 3D-пространстве $\gamma \rightarrow \infty$, а в 2D-пространстве $-\gamma \rightarrow 0$.

Можно предложить простое выражение для дробной размерности, которая отвечает этим предельным случаям, $\alpha = 3 - \exp(-\gamma)$. Поскольку γ зависит от ширины d квантовой ямы, то можно построить зависимость энергии связи экситона от d (рис. 8.5). При $d \rightarrow \infty$ энергия связи стремится к своему предельному 3D - значению; при $d \leq a_{exc}$ энергия связи заметно возрастает, не достигая, тем не менее, предельного 2D-значения. При $d \rightarrow 0$ уменьшение энергии связи обусловлено тем, что при уменьшении d электрон и дырка локализованы в основном в областях барьерных слоев, поэтому энергия связи стремится к 3D - значению, характерному для материала барьеров.

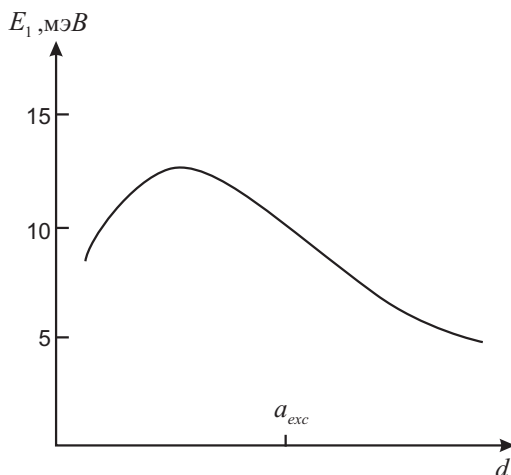


Рис. 8.5. Энергия связи экситона в основном состоянии как функция ширины квантовой ямы

Однако экситонные спектры реальных полупроводниковых наноструктур значительно более сложные. Наличие потенциала, который обеспечивает конфайнмент электронов и дырок и размерное квантование их энергетического спектра, приводит к тому, что, например, в структуре с квантовой ямой любая из энергетических зон распадается на систему 2D-подзон.

Вероятно, что в квантовой яме должны возникать экситоны разных типов, связанные, например, с подзонами размерного квантования валентной зоны тяжелых дырок и зоны проводимости.

Возможно также возникновение экситонов, связанных с подзонами легких дырок и подзонами проводимости (рис. 8.4). Действительно, в оптических спектрах совершенных наноструктур наблюдается до десятка экситонных серий, любую из которых можно уверенно отнести к экситонам указанных типов, несмотря на то, что подзоны легких и тяжелых дырок не являются полностью независимыми.

Взаимосвязь HH - и LH -подзон, так называемое смешивание состояний тяжелых и легких дырок [631], которая усиливается с возрастанием квазиимпульса дырки, приводит к тому, что в некоторых дырочных подзонах эффективные массы могут стать отрицательными. Пусть $m_h < 0$ – эффективная масса дырки в такой подзоне. Взаимодействие этой дырки с электроном (с эффективной массой m_e) в одной из подзон проводимости характеризуется приведенной массой $m_{e,h}$, которая в зависимости от соотношения между m_e и m_h может быть как положительной, так и отрицательной. В последнем случае пара не может иметь связанных состояний, поскольку сила кулоновского взаимодействия электрона и дырки в этом случае приводит к относительному ускорению, которое отвечает их взаимному отталкиванию.

Отрицательной эффективной массе обязан своим существованием своеобразная квазичастица, которая отвечает связанному состоянию двух дырок. Несложно представить структуру с квантовой ямой, в которой две дырочные подзоны имеют разные по знаку эффективные массы, и их приведенная масса отрицательна. Возбуждение дырок в таких подзонах может приводить к их взаимному притяжению, следствием которого является образование связанных состояний.

Подобный экситон, в отличие от обычного электрически нейтрального имеет положительный заряд, равный по величине удвоенному элементарному заряду. В оптических спектрах ему может соответствовать серия, которая, тем не менее, сходится не в фиолетовую, а в красную область спектра, то есть в область меньших частот. Такой эффект не является особым свойством наноструктур: так называемая обратная водородоподобная серия наблюдалась на кристаллах йодистого висмута BiI_3 [632] и была интерпретирована именно как следствие возникновения связанных состояний двух дырок или двух электронов.

И эксперимент и теория показывают, что максимальное значение энергии связи экситона существенным образом не превышает 10 мэВ, поэтому свойство экситонных спектров наноструктур

проявляться вплоть до комнатной температуры требует соответствующего объяснения. Экситон – квазичастица, одной из важнейших характеристик которой является время жизни. Возможно, в заметном возрастании его времени жизни в идеальных наноструктурах следует искать причину этого эффекта. Увеличение времени жизни может быть связано с высокой степенью атомного упорядочения и относительно маленьким содержанием примесей в области квантовой ямы, а также с подавлением (через квазидвумерный характер экситонов) некоторых каналов взаимодействия с тепловыми колебаниями атомов.

Действительно, гетерограницы в реальных структурах с квантовыми ямами – это островки атомной высоты, размеры которых существенным образом превышают характерный размер экситона. Движение экситона в пределах границы каждого островка есть свободным, а время его жизни ограничивается лишь взаимодействием с тепловыми колебаниями. В результате время свободного пробега экситона может оказаться больше времени, необходимого для излучения кванта света $\tau \sim 10^{-8} \dots 10^{-7}$ с.

Островковый характер гетерограниц предполагает наличие в одной и той же структуре слоев квантовых ям разной толщины, отличных на одно межатомное расстояние. Уровни размерного квантования электронов и дырок, а также их экситонные спектры в таких слоях могут заметно различаться. В частности, при таком изменении толщины приведенная масса пары для одной из 2D-подзон может изменить знак. Как следствие, экситон определенного типа может проявляться в оптических спектрах структуры.

Сильная зависимость экситонных спектров от параметров квантовой ямы служит основой метода диагностики качества наноструктур, в том числе определения их геометрических размеров.

8.3. Экситон в сверхрешетках, нитях и точках

Сверхрешеткой (superlattice) называют гетеросистему с многократными квантовыми ямами, барьеры (толщиной несколько нанометров) которой тунельнопрозрачны для электронов (дырок). Как правило, это требует толщины барьеров порядка нанометров. В случае сверхрешетки транспорт носителей тока становится возможным как вдоль, так и поперек слоев. Тем не менее зонная

структура системы полностью перестраивается и более не эквивалентна ни структуре уровней квантовой ямы, ни структуре исходных материалов ямы и барьеров.

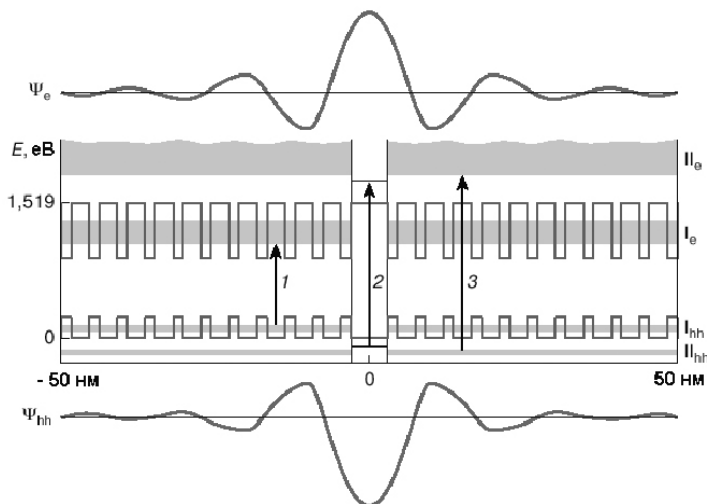


Рис. 8.6. Фрагмент сверхрешетки с периодически повторяемым расширенным барьером (в центре), созданной на базе гетеросистем $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ с соблюдением условия брегговской локализации электронных волновых функций над барьером. Верхняя и нижняя кривая – волновые функции локализованных электронов и дырок. Вертикальными стрелками показаны оптические переходы в экситонные состояния: 1, 3 – между краями первых и вторых мини-зон соответственно, 2 – переходы между надбарьерными локализованными состояниями электрона и дырки

Появляются новые запрещенные и разрешенные мини-зоны, ширина разрешенных мини-зон возрастает, а запрещенных падает с уменьшением ширины барьеров и увеличением энергии и номера уровня n . Интересно, что плотность состояний также теряет простой ступенчатый характер. Каждая мини-зона разрешенных состояний имеет собственный закон дисперсии и соответственно собственную эффективную массу электронов или дырок [633]. К особенностям плотности состояний в мини-зонах может быть привязан собственный экситон. При этом его положение не ограничивается низкоэнергетическим краем каждой мини-зоны, он может выбирать и другую особую точку зонной структуры. Энергия

связи экситона в сверхрешетке на краях мини-зон уменьшается относительно соответствующих квантовых ям с непрозрачным барьером.

В системе электронных состояний, которые характеризуют сверхрешетку, роль примесей и дефектов может быть выполнена любым нарушением периодической последовательности слоев. В частности, периодически повторяемый сбой в виде расширенного барьера может приводить к возникновению примесного уровня в запрещенной мини-зоне, которая может находиться на месте бывшего сплошного спектра разрешенных состояний материала барьера.

Эффект может быть существенно усилен, если размеры элементов сверхрешетки подобраны таким образом, которые удовлетворяет брегговским условиям отражения на отрезках сверхрешетки, что окружают барьер. Это приводит к сильной локализации электронной волновой функции в надбарьерной области окружения.

Экситон в квантовых нитях подобен экситону в объемном кристалле при наличии сильного магнитного поля. В этом случае роль поперечного размера (радиуса) нити играет магнитная длина $\lambda = (e2\pi\hbar/cB)^{1/2}$, а все возбужденные состояния дважды вырождены вследствие симметрии.

Первым видом объектов, продуктивным при исследовании квантовых точек, оказались микрокристаллы полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ в стеклоподобной матрице. Микрокристаллы практически сферической формы получались в результате кристаллизации соответствующих компонентов, введенных в силикатное стекло, при его охлаждении и перекристаллизации в процессе дальнейшей термообработки. Такие кристаллы имели соответствующее распределение по размерам, вследствие чего возникало неоднородное расширение спектральных линий пропускания, отражения или люминесценции.

С помощью оптической спектроскопии ближнего поля наблюдали спектр люминесценции относительно маленького участка образца, который включает минимальное количество микрокристаллов. Установлено, что широкая линия, образованная совокупностью микрокристаллов с небольшим разбросом радиусов, при уменьшении размеров кристаллов заменяется узкими линиями, характерными для атомной спектроскопии.

Исследуя энергетический спектр квантовой точки, следует различать два предельных случая: $a \ll a_{e,h}^*$ и $a \gg a_{e,h}^*$. В первом

случае спектр определяется преимущественно электронами. Поскольку в режиме сильного квантования электростатическое взаимодействие электрона и дырки слабо и много меньше кинетической энергии экситона, то

$$E_{l,n} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*a^2}\beta_{l,n}, \quad (8.9)$$

где $\beta_{l,n}$ – универсальный набор чисел, которые есть корнями функций Бесселя; l и n – квантовые числа (орбитальный момент количества движения и номер корня функции Бесселя).

Для межзонных переходов между первыми уровнями размерного квантования электронов и дырок край поглощения определяется обратной приведенной массой электрона и дырки и радиусом нанокристалла:

$$E_{0,1} = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^*a^2}. \quad (8.10)$$

Учет кулоновского взаимодействия приводит к красному сдвигу линий. Однако экситонные поправки к положениям спектральных линий становятся несущественными при очень маленьких радиусах микрокристаллов.

При выполнении второго условия становится небольшим коротковолновый сдвиг линий размерного квантования, и изменения в спектрах могут состояться только вследствие квантования экситона как целого, если для основного состояния $n = 1$:

$$E_{0,1} = E_g - E_n^{3D} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2Ma^2}. \quad (8.11)$$

Типичный вид спектров поглощения нанокристаллами Cd разных средних радиусов приведен на рис. 8.7. Видно, что при одном и том же количестве полупроводниковой компоненты в стекле край поглощения сдвигается более чем на 1 эВ при уменьшении радиуса a от 32 до 1,2 нм. За счет размерного квантования цвет стеклянного бруска с микрокристаллами Cd изменяется от полностью прозрачного (1,2 нм) к густо-красному (32 нм).

Представления об экситонах важны для всех межзонных оптических процессов, которые протекают в низкоразмерных системах. Это связано с невозможностью полного экранирования в них кулоновского взаимодействия электрона и дырки, которые рождаются в результате поглощения кванта света. Кроме того, энергия связи и сила осциллятора экситонных состояний увеличиваются

со снижением размерности системы. Подчеркнем, что энергия связи экситонов обратно пропорциональна первой степени наименьшего размера системы. Возникают однако проблемы, связанные с применением при вычислении энергии связи, статической диэлектрической проницаемости кристалла и даже эффективной массы.

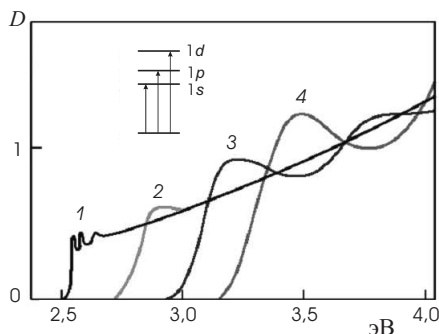


Рис. 8.7. Спектры оптической плотности D образцов, которые содержат нанокристаллы Cd разных радиусов, нм: 1 – 32; 2 – 2,3; 3 – 1,5; 4 – 1,2

Отметим, что диэлектрическая проницаемость – понятие макроскопическое, а эффективная масса есть свойством кристалла. Причем, опыт экспериментального исследования показывает, что эти понятия можно применять уже начиная с нескольких постоянных решетки, то есть при радиусах микрокристаллов в 1 нм. Характерно, что при очень маленьких размерах набирает силу и становится важным такое относительно слабое явление, как обменное взаимодействие, энергия которого обратно пропорциональна кубу размера микрокристалла. Более важными становятся также процессы образования экситонных молекул – биэкситонов и т.п.

Маленькая энергия связи и значительный эффективный размер экситонов в объемных полупроводниках и полупроводниковых наноструктурах типа полупроводник-полупроводник с большей шириной запрещенной зоны, которая выполняет роль барьера, обусловлены прежде всего большими значениями диэлектрической проницаемости полупроводника. В наноструктурах, которые состоят из полупроводника и диэлектрика, можно получить

значительное усиление взаимодействия между электроном и дыркой внутри полупроводникового слоя или нити. Это обстоятельство можно объяснить с помощью силовых линий электрического поля (рис. 8.8).

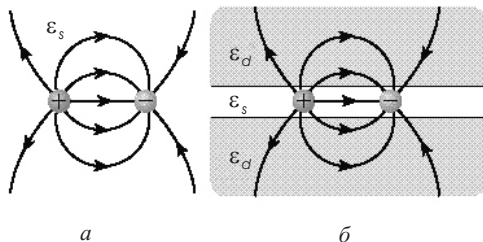


Рис. 8.8. Распределение силовых линий электрического поля для экситона в квантовой нити, окруженной диэлектриком

Для тонкого полупроводникового слоя или нити, окруженной диэлектриком, большинство силовых линий проходит через диэлектрик, диэлектрическая проницаемость которого $\epsilon_d \ll \epsilon_s$. В предельном случае очень тонких квантовых нитей сила кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой на расстоянии $z \gg (\epsilon_s/\epsilon_d)d_s$, где d_s – поперечный размер полупроводниковой нити, $F \approx e^2/\epsilon_d z^2$. Для этого случая эффективная диэлектрическая проницаемость системы полупроводник – диэлектрик равняется диэлектрической проницаемости диэлектрика, хотя как электрон, так и дырка находятся в полупроводниковом слое или полупроводниковой нити.

Для цилиндрических квантовых нитей с диаметром в несколько десятков нанометров, окруженных диэлектриком, энергия экситонов возрастает до 100 мэВ, а эффективный объем экситона уменьшается как $(d_s/a_{\text{exc}}^{3D})^{8/3}$. При этом увеличивается вероятность поглощения и излучение на частоте экситонного перехода. Результаты измерений энергии экситонных переходов в полупроводниковых квантовых нитях GaAs, CdSe диаметра 4...6 нм, кристаллизованных в прозрачных плотноупакованных диэлектрических нанотрубках хризотил асбеста, находятся в количественном согласовании с расчетными. В рамках модели, кроме увеличения энергии связи экситонов за счет размерного квантования, учтено диэлектрическое усиление экситонов, которое возникает за счет

значительной разности в величинах диэлектрической проницаемости полупроводника и диэлектрика.

Итак, развитые новые технологические методы дали возможность создавать приборы, действие которых обусловлено физическими процессами с доминирующей ролью экситонов. Тем не менее на пути создания наноструктур полупроводник-диэлектрик и приборов на их основе следует преодолеть технологические трудности по получению окруженных диэлектриком тонких полупроводниковых слоев с однородной толщиной и нитей с маленькой дисперсией поперечных размеров.

8.4. Квантовая инженерия: самоорганизация точек

Использование полупроводников в различных устройствах основано на возможности изменять концентрацию электронов или дырок путем легирования – введения примесных атомов. В связи с этим необходима разработка способов контроля физико-химических свойств полупроводниковых наноструктур. На первый взгляд, осуществить это можно за счет все того же легирования. Однако наночастицы “сопротивляются” добавлению в них примесей: с одной стороны, имеют место процессы “самоочищения” нанокристаллов от примесей, а с другой – если примеси и удастся внедрить, они сильно искажают кристаллическую структуру в своей окрестности, что приводит к деградации электрических и магнитных характеристик нанокристаллов. В работе [634] показано, что проблемы с нанолегированием обусловлены фундаментальным различием механизмов, регулирующих включение примесей в объемные материалы и в наночастицы. Если в макроскопических твердых телах ключевую роль играют термодинамические соображения (именно они, в частности, накладывают ограничения на предельную равновесную концентрацию примесей), то в наноструктурах все определяется кинетикой, и в первую очередь – поверхностной кинетикой. Согласно развитой авторами теории (и подтвержденной ими же экспериментально), примесь может попасть внутрь нанокристалла только в том случае, если она способна закрепиться на его поверхности в течение времени, достаточного для формирования нового поверхностного слоя.

Поэтому, в отличие от объемных образцов, на первый план выходит не равновесная термическая диффузия примесных атомов, а сила их сцепления с теми или иными гранями растущего нанокристалла, которая количественно характеризуется величиной энергии связи. Основываясь на результатах своих расчетов и варьируя соответствующим образом ориентацию граней (путем изменения химического состава раствора), авторы [634] изготовили нанокристаллы CdSe, легированные Mn, чего ранее сделать никому не удавалось. Указанная работа может способствовать созданию новых типов полупроводниковых наноструктур для самых различных приложений – от солнечных батарей до спинтроники.

Рассмотрим эффект размерного квантования на примере гетероструктуры с квантовой ямой, образованной путем встраивания тонкого ($L \sim 1 \dots 10$ нм) слоя твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в относительно толстый (1 мкм) слой GaAs. Ширина запрещенной зоны $E_g(x)$ твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ меньше ширины запрещенной зоны GaAs 1,43 эВ и линейно уменьшается с возрастанием x к значению 0,36 эВ в InAs. На границе этих материалов возникает гетеропереход (рис. 8.9, а), при котором разрывы зоны проводимости и валентной зоны образуют пространственно совмещенные потенциальные ямы соответственно для электронов и дырок.

Принципиальное отличие энергетического спектра квантовой точки от спектра квантовой ямы состоит в том, что он полностью дискретный. При расчете спектра размерного квантования реальных квантовых ям и точек $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs необходимо учитывать конечную глубину потенциальной ямы, которая определяется разрывами зон на гетерогранице и не превышает 0,7 эВ, и механическое напряжение, которое возникает вследствие разницы постоянных решеток $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и GaAs и является причиной важных изменений энергетического спектра электронов и дырок. На спектр квантовой точки влияют размеры и форма потенциальной ямы, которые определяются размерами и формой кластеров и распределением химического состава внутри них, а также некоторые другие факторы. В реальных квантовых ямах и точках обычно реализуется небольшое количество уровней энергии [635, 636].

Считалось, что из-за различия постоянных решеток более чем на 0,1 % невозможно получить совершенный гетеропереход (образование в месте соединения решеток дефектов в виде дислокаций несоответствия). Позднее было выяснено, что и при относительно большом несоответствии решеток можно выращивать бездислокационные гетерослои и гетерокластеры, если их размеры

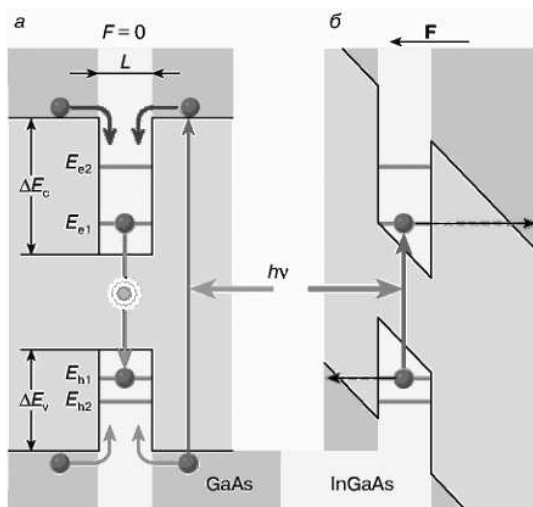


Рис. 8.9. Энергетические диаграммы квантовой ямы (точки) без поля (а) и в электрическом поле (б), направление которого показывает стрелка \mathbf{F} , с иллюстрацией механизмов фотолюминесценции (а) и фотоэлектрической чувствительности (б) гетероструктур

не превышают определенных критических значений, которые зависят от степени несоответствия. В кристаллических решетках довольно тонких слоев и не очень больших кластеров возникают механические напряжения, вызывающие упругую деформацию, которая обеспечивает бездефектное (когерентное) объединение двух решеток. Вследствие разницы постоянных решеток $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ этих материалов становится возможным образование самоорганизованных квантовых точек.

Существуют предельные размеры кластеров, при которых они проявляют квантовые свойства. Минимальный размер определяется условием существования в квантовой точке хотя бы одного уровня. Максимальный размер определяется тем, чтобы дистанция между первым и вторым уровнями в квантовой точке была больше энергии теплового движения носителей заряда. Кроме того, максимальный размер кластеров ограничен требованием отсутствия дислокаций. По экспериментальным данным, квантовые точки InAs/GaAs пирамидальной формы могут достигать 50 нм в основе и 10 нм в высоту.

Существует естественный процесс самоорганизации твердотельных наноструктур. Под самоорганизацией понимают самопроизвольное возникновение упорядоченных макроскопических структур из менее упорядоченной среды. В основе процесса самоорганизации лежит свойство неравновесных физических систем при приближении к термодинамическому равновесию переходить в состояние, в котором свободная энергия системы минимальна.

Пусть на поверхности монокристалла из материала А осажден тонкий однородный слой материала В. Если температура и продолжительность выдержки системы обеспечивают установление термодинамического равновесия, то в слое В возникнет атомная структура и он приобретет форму, которая обеспечивает минимальность свободной энергии системы. Важнейшими факторами, которые определяют направление и конечный результат процесса самоорганизации, являются: рассогласование постоянных решеток А и В, которое создает упругие напряжения в системе и повышает ее внутреннюю энергию; толщина слоя; свободные энергии подложки, границы раздела и осажденного слоя, граней и ребер кристаллических кластеров, которые могут образоваться, и т.п. При определенных значениях параметров может образоваться однородный по структуре и толщине слой материала В, который повторяет структуру подложки (эпитаксиальный слой). При других – может оказаться, что энергетически выгодней, чтобы материал В образовал массив напряженных трехмерных кластеров определенных размеров и формы или собрался в один большой кластер.

Экспериментально установлено, что при осаждении из паровой фазы наблюдаются три типа начальной стадии наращивания слоя:

а) послышное (двумерное) наращивание слоя. Оно происходит, если материал В смачивает подложку, и его постоянная решетки мало отличается от постоянной решетки материала А;

б) островковый (трехмерный) рост слоя. Он имеет место при плохом смачивании;

в) промежуточный механизм роста (механизм Странского и Крастанова), когда сначала происходит послышное наращивание слоя В, а при некоторой толщине слоя преобладает островковый рост. Этот механизм наблюдается при наличии смачивания и значительного рассогласования (в несколько процентов) решеток А и В.

Последний механизм используется для получения квантовой точки в системе $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$. Этим методом получают однородные по размерам, бездефектные, напряженные кластеры InGaAs

в матрице GaAs, которые имеют свойства квантовых точек.

В зависимости от способа и условий выращивания квантовые точки могут иметь пирамидальную, линзовидную и другие формы. На рис. 8.10 приведено зафиксированное на атомно-силовом микроскопе изображение слоя квантовых точек, полученного методом газофазной эпитаксии. Его анализ показывает, что квантовые точки имеют размер в основе 40 нм, высоту 6 нм и поверхностную плотность $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

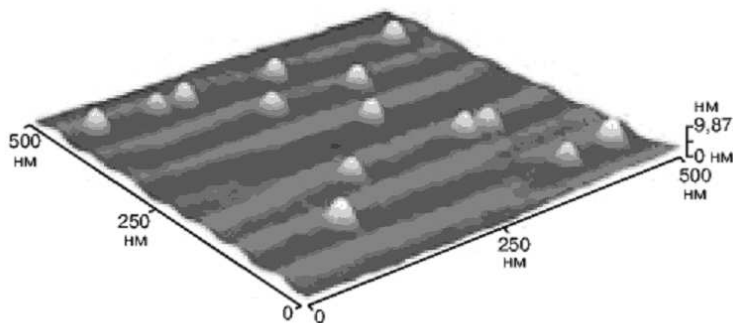


Рис. 8.10. Изображение поверхности слоя квантовых точек InAs/GaAs, полученное на атомно-силовом микроскопе. Волнообразная поверхность – это ступеньки на поверхности кристалла GaAs, которые образовались вследствие среза под углом 3° к грани куба. Кластеры InAs (квантовые точки) растут на склонах ступенек

Энергетический спектр квантовой точки определяют с помощью методов фотолюминесцентной или фотоэлектрической спектроскопии. Если бы квантовые точки имели одинаковые размеры, форму и химический состав, их спектры излучения состояли бы из одной или нескольких узких линий шириной менее 0,1 мэВ, как линии излучения в спектрах атомов. Вследствие отличия этих параметров в разных точках спектр фотолюминесценции характеризуется довольно широким пиком - 50 мэВ на половине высоты. С помощью специальных приемов удалось получить спектры от небольшого количества точек и даже одиночных точек. Они действительно состоят из очень узких линий.

Фотоэлектрические спектры получают при освещении образца

монохроматическим излучением в спектральной области поглощения квантовых точек. Для возникновения фотоэффекта слой квантовых точек может быть встроен в область сильного электрического поля поверхностного барьера или p - n -перехода. В электрическом поле энергетические зоны наклоняются и потенциальная яма приобретает характерный вид (рис. 8.9(б)). При этом работа выхода электронов и дырок из потенциальной ямы квантовой точки уменьшается. В довольно сильном поле электрон и дырка могут пройти сквозь тонкий треугольный потенциальный барьер с помощью туннельного эффекта без получения дополнительной энергии. Извне ямы электроны и дырки направляются электрическим полем барьера в разные стороны, что приводит к появлению фотосигнала в измерительной цепи, спектральная зависимость которого отображает энергетический спектр гетероструктуры.

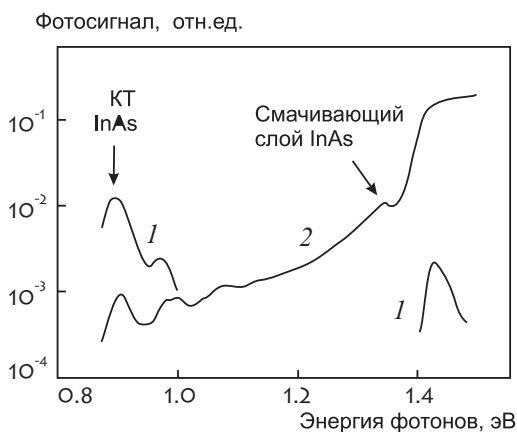


Рис. 8.11. Спектры фотолюминесценции (1) и фотоэлектрической чувствительности (2) гетероструктуры с квантовыми точками InAs/GaAs. Интенсивность излучения от квантовой точки более чем в 1000 раз превышает интенсивность излучения от слоя GaAs (пик при энергии фотонов 1,4 эВ, увеличенный в 100 раз). На фотоэлектрическом спектре, который отображает спектр оптического поглощения структуры, наблюдается обратное соотношение между значениями фоточувствительности от квантовой точки и GaAs

Дискретную природу энергетического спектра квантовых точек гетероструктуры InAs/GaAs видно со спектров (рис. 8.11). Энергия основного перехода $E_{e1} - E_{h1} = 0,91$ эВ (длина волны 1,3 мкм).

Ширина пика примерно 30 мэВ, что является неплохим показателем однородности ансамбля точек. На спектрах видно также два перехода в возбужденные состояния квантовой точки и полочка при $\hbar\omega = 1,35$ эВ, которая соответствует смачиваемому слою.

8.5. Низкочастотное электромагнитное поглощение металлическими квантовыми точками

Оптические измерения являются традиционно одним из прямых способов наблюдения свойств металлических [637] и полупроводниковых [638] частиц малых размеров. Размерные зависимости характеристик кластеров определяют свойства дисперсных сред, а их исследования важны при разработке оптически эффективных покрытий [5, 6, 11, 272–274]. Например, по тормозному излучению низкоэнергетичных электронов на частицах конденсированной дисперсной фазы в плазме [639] и на металлических кластерах [640] можно проводить диагностику среды.

Измерения инфракрасного поглощения металлическими частицами радиуса $R = 1 \dots 10$ нм в области частот $\tilde{\nu} = 10 \dots 100$ см⁻¹ обнаружили аномалию, на порядки величин превышающую оценку электрического дипольного поглощения [641]. В последующих экспериментах [642, 644–646] измерялся коэффициент поглощения γ специально приготовленных диэлектрических “таблеток”, содержащих суспензию частиц примерно сферической формы и одинакового радиуса. Величина $\eta = \frac{4}{3}\pi R^3 n_c$ характеризует долю наночастиц концентрации 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 работах [643] из экспериментальных данных [642, 644, 645], полученных при температуре $T = 4,2$ К, по специальной методике выделены значения безразмерного фактора поглощения $K_{\text{eff}} = \sigma(R, \tilde{\nu})/\pi R^2$ (рис. 8.12). В [643] 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 в [643] 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 [647–652], предсказанные размерные и частотные зависимости $\sigma(R, \tilde{\nu})$ оказались сильно преувеличенными [6]. 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 $5 \dots 10$, но не к изменению на порядки величин). Доля поверхностных атомов определяется отношением площади поверхности частицы к ее объему и является малозаметной величиной для частиц радиуса $R > 2$ нм. Энергетика таких частиц может быть описана квазиклассически. Квазиклассический подход [653] хорошо зарекомендовал себя при описании фотозмиссии из малых частиц серебра и золота, детально исследованной экспериментально [654].

Рассмотрим поглощение инфракрасного излучения малыми частицами, размеры которых меньше длины свободного пробега электронов в массивном металле (при комнатной температуре для Al – это 30 нм [655]) и много меньше длины электромагнитной волны. В этом случае поле на масштабе частицы является однородным и для оценок пригодна теория Ми [658]. Сечение поглощения частицы определяется комплексными электрической α_e и магнитной α_m поляризуемостями:

$$\sigma = \frac{4\pi w}{c} \Im(\alpha_e + \alpha_m), \quad (8.12)$$

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 [652]. Эффективная частота столкновений электронов в частице равна

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{v_F}{R}, \quad (8.13)$$

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 [655] и рассеянием электрона на стенках, а при $T = 4$ К только вторым слагаемым в (8.13).

Вдали от плазменного резонанса ($w \ll w_p$), используя (8.12) и определение диэлектрической функции

$$\varepsilon = 1 - \frac{w_p^2}{[w^2 + \frac{iw}{\tau_{\text{eff}}}]},$$

имеем

$$K_{\text{eff}} = \frac{12\pi\dot{\nu}^2 cR}{\sigma_D} \left(1 + \frac{16\pi^2 R^2 \sigma_D^2}{90Ac^2} \right), \quad (8.14)$$

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 в [651] по теории Максвелл–Гарнета [16, 659] при условии малой концентрации металлических частиц в диэлектрической матрице в линейном по $\eta \ll 1$ приближении. Второе слагаемое в (8.14) соответствует магнитному дипольному поглощению (вихревым токам) и примерно равно $(R/22r_s)^4$. Для Al – частиц при $R > 2$ нм магнитная часть поглощения в (8.14) превалирует над электрической.

На рис. 8.12 приведены данные вычислений по формуле (8.14). Можно отметить количественное согласие расчетных и экспериментальных кривых. Неплохо воспроизводится частотная зависимость $K_{\text{eff}}(\dot{\nu})$. Наблюдается также слабая температурная зависимость K_{eff} , что соответствует результатам измерения [643]. Для

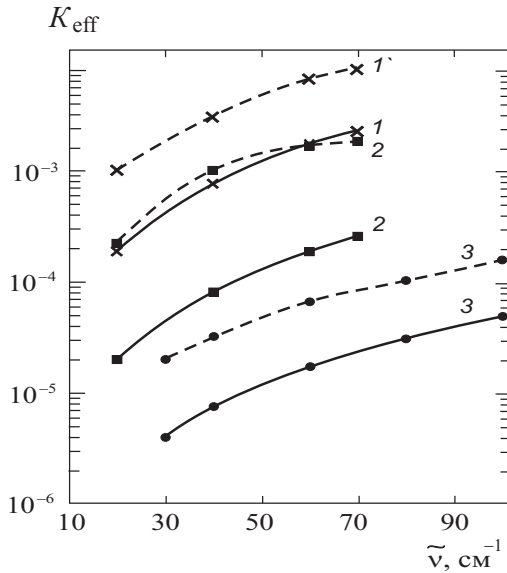


Рис. 8.12. Зависимость фактора поглощения для частиц: 1 – золота ($R = 70$ нм), 2 – серебра ($R = 40$ нм), 3 – алюминия ($R = 18.3$ нм). Сплошные линии – расчет по формуле (8.14) [656, 657], штриховые – экспериментальные зависимости, взятые из [643]

сравнения проведены оценки по формуле

$$K_{\text{eff}} = \frac{12B\pi^2\tilde{\nu}^2 cR^2}{v_F}, \quad (8.15)$$

которая следует из расчетов квантовых эффектов в дипольном сечении поглощения [649], 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 данными. Однако выражение (8.15) не учитывает наличия вихревых токов. Следовательно, роль электрического дипольного поглощения здесь явно переоценена.

В ближнем ИК диапазоне для $\lambda = 1$ мкм в [643] приведена размерная зависимость мнимой части удельной динамической поляризуемости α_2 , напыленных на кварцевую подложку малых частиц серебра в интервале $R = 1,5 \dots 8$ нм. Пересчитывая $K_{\text{eff}} = 8\pi R\sqrt{\epsilon_m}\alpha_2/3\lambda$, получаем “экспериментальные” значения $K_{\text{eff}}(R) =$

0,03 и 0,04 для $R = 1,5$ и 8 нм, соответственно. Здесь $\epsilon_m = (1 + \epsilon_0)/2$, где $\epsilon_0 = 2,38$ – диэлектрическая постоянная кварца.

Размерная зависимость $K_{\text{eff}}(R)$ в данной области частот в опытах фактически отсутствует. Формула (8.15) приводит к зависимости $K_{\text{eff}}(R) \propto R^2$. С другой стороны, для режима высоких частот и низких температур при $\omega\tau_{\text{eff}} \gg 1$ формулы (8.14) и (8.13) 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 оценок имеем $K_{\text{eff}}(R) \approx (1 + 1,5) \times 10^3$ 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 [660], размытостью ее поверхности [661] так и наличием на ней оксидной пленки [662].

8.6. Применение квантовых структур

Физики всегда должны думать о том, как применять новые идеи и явления для решений проблем техники. Научившись создавать совершенные полупроводниковые структуры, они сразу же начали разрабатывать новые электронные приборы. И хотя эти квантовые приборы еще не в полной мере заменили обычные диоды, транзисторы и т.п., их потенциальные возможности оцениваются очень высоко. Рассмотрим принцип действия некоторых приборов современной наноэлектроники.

Лазеры на квантовых ямах. Квантовые структуры используются для создания лазеров [663]. Эффективные лазерные устройства на квантовых ямах применяются в волоконно-оптических линиях связи. Отметим, что для работы любого лазера необходимо создать инверсную заселенность энергетических уровней. На более высоком уровне может находиться больше электронов, чем на нижележащем, тогда как в состоянии теплового равновесия ситуация обратная. Каждому лазеру необходим оптический резонатор или система зеркал, которая замыкает электромагнитное излучение в рабочем объеме.

Для того чтобы квантовую яму превратить в лазер, ее нужно подсоединить к двум контактам, благодаря которым электроны могут беспрепятственно поступать в рабочую область. Пусть через

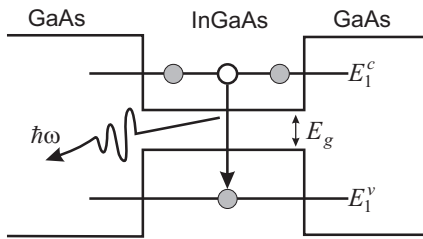


Рис. 8.13. Энергетическая схема лазера на квантовой яме

один контакт электроны попадают в зону проводимости. При переходе электронов из зоны проводимости в валентную зону будут излучаться кванты электромагнитного излучения (рис. 8.13). Потом сквозь валентную зону носители тока должны идти на другой контакт. Частота излучения определяется условием

$$\hbar\omega = E_g + E_1^c + E_1^v,$$

где E_1^c и E_1^v – энергии первых энергетических уровней в зоне проводимости и валентной зоне, соответственно.

Электромагнитное излучение, которое генерируется лазером, необходимо сконцентрировать в центральной, рабочей области прибора. Для этого показатель преломления внутренних слоев должен быть больше, чем внешних, то есть внутренняя область лазера должна выполнять роль волновода. На границах этого волновода нанесены зеркала, которые образуют резонатор.

Для работы лазера в режиме генерации необходимо, чтобы усиление света в резонаторе превышало полные потери. При равенстве полных потерь в резонаторе для достижения порога генерации надо инжектировать в активную область лазера тем меньше носителей, чем большая плотность состояний вблизи края зоны. Это означает, что для уменьшения пороговой силы тока (которую желательно делать по возможности меньшей) следует иметь структуру с высокой плотностью состояний. Прогресс в создании лазеров связан с использованием полупроводниковых структур, которые содержат квантовые ямы. Это обусловлено тем, что плотность состояний вблизи края зоны в квантовой яме имеет конечную величину, то есть значительно превосходит плотность состояний в массивном полупроводнике, которая стремится к нулю на краю. В квантовых нитях можно ожидать еще большего улучшения характеристик лазеров вследствие стремления плотности

состояний к бесконечности. Понятно, что в реальных структурах через уширение квантовых уровней за счет рассеяния носителей плотность состояний будет иметь конечное значение, тем не менее в квантовых нитях высокого качества можно рассчитывать на дальнейшее снижение пороговой силы тока. Лазеры на квантовых ямах можно перестраивать, изменяя параметры энергетического спектра. Так, при уменьшении размеров ямы минимальные энергии электронов E_1^c в зоне проводимости и E_1^v в валентной зоне увеличиваются и частота, которая генерируется лазером, возрастает. Подыскивая толщину квантовой ямы, можно добиться, чтобы затухание волны в оптической линии связи, куда попадает излучение, было минимальным. Кроме того, в двумерном электронном газе легче создать инверсную заселенность. Поэтому лазеры на квантовых структурах имеют значительный КПД.

Преимущества полупроводниковых лазеров на квантовых точках связаны с полной дискретностью энергетического спектра и высокой пространственной локализацией электронов и дырок. Это содействует повышению его температурной стабильности, увеличению усиления и мощности. Это гетеролазеры для систем оптической связи на двойной гетероструктуре с двойными барьерами, которые работают в диапазоне 0,70...0,88 и 1,78 мкм на гетероструктуре GaSb-Ga_{1-x}Al_xSb, лазеры на сверхрешетке с квантовыми ямами GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs. В последнем случае сверхрешетка должна иметь не менее десяти периодов с толщиной 10...15 нм. Инжекционные лазеры на сверхрешетках с квантовыми ямами имеют КПД до 60 %, низкий пороговый ток и узкую диаграмму направленности. Для этих же целей перспективна более сложная сверхрешетка GaAs-(Ga_{1-x}Al_x)_yIn_{1-y}P. Создан лавинный фотодиод на сверхрешетке GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs ($x=0,55$) со значительным эффектом фотоумножителя. Полевой транзистор с модулированным легированием, время переключения которого всего несколько пикосекунд, открывает реальные возможности его использования в сверхбыстродействующих высокочастотных интегральных схемах [633].

Благодаря уникальным возможностям нанотехнологии создан микрополостной лазер. Лучеиспускающие элементы этого крохотного устройства – молекулы флуоресцентного материала, заключенные в микроскопическую полость в цеолите на основе фосфата алюминия. Особая форма полости обеспечивает полное внутреннее отражение света, дает возможность сфокусировать и направить свет, который излучается молекулами. Новая технология

создания микроскопических лазеров может оказаться настолько эффективной, что именно на их основе возможно строить миниатюрные устройства для CD-плееров и компьютеров будущего. Укажем и такие традиционные области применения поверхностных наноструктур, как высокодисперсные сорбенты, катализаторы и наполнители. Использование химической сборки для модификации поверхности и выращивание поверхностных структур заданного состава и строения дало возможность существенным образом улучшить их свойства и получить новые, например высокоселективные сорбенты, негорючие полимерные материалы и т.д.

Квантовые нити пористого кремния. Содержание Si в земной коре оценивается в 27,6 % массы. Во многих его разновидностях (моно-, поликристаллический или аморфный) проявляются его полупроводниковые свойства. На основе моно-Si выпускаются полупроводниковые приборы от дискретных диодов и транзисторов до сверхсложных интегральных схем и процессоров. Высокая фоточувствительность Si используется в Si-фотоприемниках и солнечных батареях. Энергетическая диаграмма для *c*-Si приведена на рис. 8.14. Излучение квантов света в бездефектном кристалле Si при комнатной температуре происходит при переходах электронов из уровней ветви $E_c(P)$ на равные ветви $E_v(P)$. В невырожденном материале заполненными обнаруживаются состояния возле дна зоны проводимости E_c (точка 1), а вакантными – возле верха валентной зоны E_v (точка 2).

Кремний – непрямозонный полупроводник, то есть абсолютный минимум *c*-зоны смещен относительно абсолютного максимума *v*-зоны по оси *P*. Поэтому во время перехода 1→2 сохранение квазиимпульса невозможно и переход будет запрещен. Реализовать такой процесс в непрямозонных полупроводниках можно лишь при участии фонона, который снижает вероятность перехода на два порядка сравнительно со случаем прямозонных материалов (например, GaAs). В результате квантовая эффективность фотoluminesценции *c*-Si при не очень высоких уровнях возбуждения составляет всего 10^{-4} %. Итак, излучается один фотон на миллион поглощенных в Si фотонов возбуждения, причем фотoluminesценцию, как правило, наблюдают при $T = 4..80$ К. Энергия излучаемых квантов близка к E_{g0} и приходится на ближний инфракрасный диапазон. При уменьшении размера наноструктуры в Si абсолютный минимум зоны проводимости смещается влево, уменьшая разность квазиимпульсов на начальном и конечном состояниях.

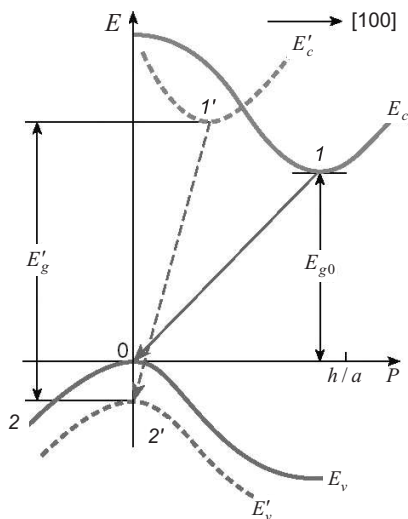


Рис. 8.14. Зависимости энергии электрона от квазиимпульса для монокристалла силиция и Si-квантовой нити (обозначения со штрихом)

Кроме того, для наноструктур становится заметным проявление соотношения неопределенности и закон сохранения квазиимпульса уже не является строгим. Эти причины существенным образом повышают вероятность оптических переходов и обуславливают сдвиг спектра фотолюминесценции в видимую область.

Пористый кремний получается при электрохимическом травлении монокристалла *c*-Si. При определенных режимах плотность пор может быть такой большой, что происходит их перекрытие, и неотравленные участки кремния имеют вид кораллоподобной системы нитей переменного пересечения (рис. 8.15). Минимальные размеры сечения Si-нитей и их изолированных участков (кластеров) в пористом слое составляют единицы нанометров. Пористый Si, как правило, формируется как слой на поверхности пластины *c*-Si.

В основе стандартного способа формирования пористого кремния лежит процесс электрохимического травления пластин *c*-Si раствором на основе плавиковой кислоты. Описание моделей механизма порообразования изложен в работе [557].

Например, для Si с электронным типом проводимости (*n*-Si)



Рис. 8.15. Квантовые нити пористого кремния

или сильно легированного (p -Si) поры имеют вид перпендикулярных к поверхности каналов диаметром в десятки нанометров с боковыми ответвлениями. Для образцов слабо легированного (p -Si) или при освещении n -Si формируется структура в виде губки или коралла (рис. 8.15). Размеры пор и непротравленных участков при этом очень маленькие и составляют несколько нанометров.

Теплопроводность высокопористого Si на порядок ниже, чем у монокристалла. Оптические свойства пористого Si также существенным образом отличаются от объемного материала. В зависимости от пористости, смещение в сторону больших энергий относительно E_{g0} происходит на 100...500 мэВ. Это поясняется квантоворазмерными эффектами. Поскольку образцы пористого кремния довольно неоднородны из-за пересечений квантовых нитей и кластеров, то измеренный спектр поглощения следует считать усредненным по размерам составляющих остова наноструктуры.

Вследствие маленькой концентрации дефектов в объемном кристалле возможны два механизма: прямая лучеиспускающая рекомбинация свободных электрона и дырки или аннигиляция экситона. Вероятность последнего процесса на порядок больше вероятности зон-зонной рекомбинации. Тем не менее, в массивных образцах Si энергия связи носителей в экситоне 14 мэВ и при комнатной температуре лишь малая часть электронно-дырочных пар оказывается связанной. Это, совместно со структурой энергетических зон Si, и объясняет маленькое значение квантового выхода фотолюминесценции в c -Si. Если размеры Si-нити или кластера составляют несколько нанометров, то энергия связи экситона начинает существенным образом зависеть от соотношения диэлектрических постоянных Si и окружающей среды. Поэтому может

произойти резкое гашение фотолюминесценции при расположении пористого кремния в жидкости с высоким значением ϵ .

Электролюминесцентные приборы. Электролюминесценция в пористом Si изучена меньше, чем фотолюминесценция. Тем не менее именно с электролюминесценцией связаны перспективы практического использования пористого кремния для создания определенных устройств: светодиодов, плоских цветных дисплеев и т.д. Светодиоды из пористого кремния предполагаются значительно более дешевыми, чем изготовленные на основе полупроводниковых соединений. Излучатель электролюминесценции из пористого кремния может быть доведен до микронных размеров и совмещен с другими полупроводниковыми элементами на одном кремниевом кристалле. Это даст возможность осуществлять быстроредействующую оптическую обработку информации. Но на пути реализации подобных задач возникают проблемы.

Для получения электролюминесценции необходимы хорошие электрические контакты, которые обеспечивают инжекцию носителей заряда в пористый кремний. В качестве таких контактов используют полупрозрачные слои золота или прозрачные проводящие оксиды металлов и полимеры. Возможен также жидкий электролитический контакт. Вторым электродом является кремниевая подложка, на которой сформирован пористый слой (рис. 8.16). При пропускании электрического тока между контактами энергия ин-

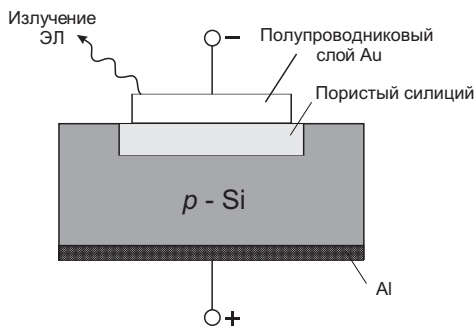


Рис. 8.16. Светоизлучательное устройство на основе пористого кремния с полупрозрачными металлическими электродами

жективированных носителей заряда в результате их лучеиспускательной рекомбинации в слое пористого кремния превращается в свет. Количественной характеристикой этого процесса служит

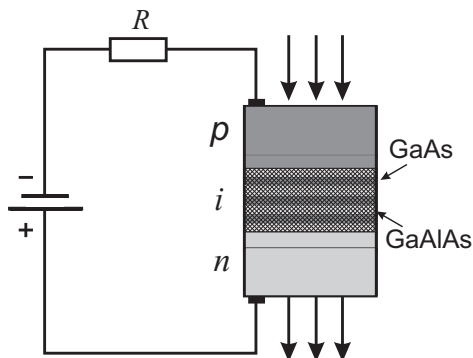


Рис. 8.17. Схема электрооптического переключателя на экситонном переходе

квантовая эффективность η_e . Величина η_e определяет отношение количества выпущенных фотонов к количеству электронов, которые проходят сквозь возбуждаемую структуру. В твердофазных электролюминесцентных структурах $\eta_e = 10^{-4} \dots 10^{-2} \%$. Большие значения $\eta_e = 0,3 \%$ получены в системах с жидким контактом, тем не менее их практическое использование значительно более сложное.

Значение η_e для электролюминесценции в пористом кремнии значительно меньше, чем величина η для фотолуминесценции, которая составляет несколько процентов. Меньшие значения η_e для электролюминесценции связаны со сложностью введения возбужденных носителей в пористую структуру. Поэтому оптимизация электрических характеристик контактов в устройствах электролюминесценции на основе пористого кремния имеет первостепенное значение. Другой проблемой в его использовании является нестабильность его лучеиспускательных характеристик.

Электрооптический переключатель. Увеличение энергии связи и силы осциллятора экситонов в двумерной структуре дает возможность создавать приборы на их основе. В частности, разработан эффективный электрооптический переключатель на экситонных переходах. Основная часть такого переключателя складывается (рис. 8.17) из нескольких квантовых ям полупроводника GaAs, расположенных между барьерными слоями более широкозонного материала GaAlAs. В такой структуре экситонные пики поглощения четко выражены даже при комнатной температуре.

Под действием внешнего электрического поля, приложенного перпендикулярно к слоям, создающих квантовые ямы, пики экситонного поглощения смещаются в красную область спектра за счет эффекта Штарка (quantum-confined Stark effect).

В объемных полупроводниках даже при низких температурах эффект Штарка подавляется процессом ионизации экситонов, который проявляется как расплывание и исчезновение пика экситонного поглощения и увеличение поглощения в области края межзонного поглощения за счет эффекта Франца-Келдыша (уменьшение ширины запрещенной зоны полупроводника во внешнем электрическом поле).

В квантовых ямах экситонный пик поглощения четко выражен при напряженности внешнего поля до 10^5 В/см, и величина его сдвига в область меньших энергий может превышать энергию связи экситона в несколько раз. Ионизация экситонов в объемном полупроводнике происходит в полях приблизительно в сто раз более слабых. Качественно высокий порог ионизации экситонов во внешнем поле в квантовой яме можно объяснить следующим образом. Внешнее электрическое поле, приложенное перпендикулярно к квантовой яме, тянет электрон и дырку к противоположным краям квантовой ямы. Тем не менее оно не может ионизировать экситон по двум причинам: 1) электрон и дырка не могут покинуть квантовую яму из-за маленькой вероятности туннелирования сквозь барьеры из широкозонного полупроводника GaAlAs; 2) поскольку квантовая яма уже диаметра экситона, то между электроном и дыркой остается сильное кулоновское притяжение. Итак, прикладывая внешнее напряжение к квантовой яме или к серии квантовых ям, можно модулировать интенсивность света на частоте экситонного перехода за счет изменения поглощения.

Укажем, что эта структура может одновременно быть как оптическим модулятором, так и детектором излучения. Вследствие резонансного возбуждения экситонов в квантовой яме при 300 К происходит их быстрый ($<10^{-12}$ с) распад на свободные электроны и дырки, то есть в ней возникает фотопроводимость. Быстрый распад экситонов при комнатной температуре происходит вследствие взаимодействия с фононами – средняя тепловая энергия (26 мэВ) значительно превышает энергию связи экситона (10 мэВ) для данной структуры в квантовой яме с барьерами конечной высоты.

Как работает электрооптический модулятор, в котором использован Штарк-эффект? Методом молекулярно-лучевой эпитаксии

изготавливается p - i - n диод, в котором в собственном i -слое выращена система квантовых ям. На диод через сопротивление нагрузки R подается напряжение. Если структура не освещается, то сопротивление квантовых ям значительно по сравнению с последовательно включенным сопротивлением нагрузки и большое напряжение приложено к i -слою перпендикулярно квантовым ямам. За счет Штарк-эффекта поглощение в области экситонного резонанса незначительно.

При освещении на частоте экситонного перехода создаются экситоны, которые практически мгновенно распадаются на свободные электроны и дырки. Вследствие возникновения фототока увеличивается падение напряжения на нагрузке, уменьшается напряжение, приложенное к диоду и увеличивается поглощение света диодом на частоте экситонного перехода (уменьшается штарковский сдвиг экситонной линии). Это, в свою очередь, приводит к увеличению концентрации возбужденных экситонов и фототока при их распаде. Таким образом возникает положительная обратная связь устройства. За счет нелинейного изменения поглощения в системе с обратной связью можно получить разные режимы работы: переключение с большим контрастом, бистабильный режим, если при одной и той же входной интенсивности света существуют два стабильных значения интенсивности света на выходе приборного устройства (в литературе оно называется Self-Electrooptic Effect Device (SEED)).

Для модуляционных приборов оказался очень удобным эффект Штарка в квантовых ямах, который получил название *гигантского эффекта Штарка*, поскольку электрон и дырка оказываются прижатыми полем к двум противоположным стенкам ямы, и экситоны могут быть ионизированы лишь в результате туннелирования сквозь барьерные слои. Рабочую температуру окружающей среды можно не опасаясь повышать вплоть до комнатных температур и выше из-за стабилизирующих экситон свойств гетероструктур. Что же относительно сильной температурной зависимости положения экситонных линий, которые идут вслед за шириной запрещенной зоны, то здесь радикальным решением является интеграция лучеиспускающих элементов с элементами, которые осуществляют обработку информации, заложенной в световом потоке. Часто это возможно реализовать в границах одной и той же многослойной гетероструктуры. Еще более впечатляющими могли бы оказаться возможности, заложенные в экситонных поляритонах, поскольку высокие скорости распространения

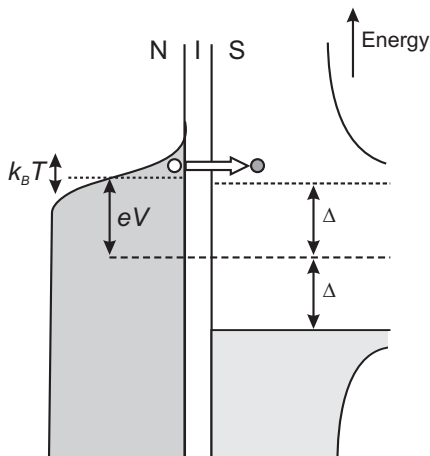


Рис. 8.18. Иллюстрация принципа работы NIS-микрорефрижератора. Пунктирная линия – химический потенциал; V – напряжение на контакте; Δ – ширина сверхпроводящей щели [664]

сигналов здесь могли бы объединяться с чрезвычайно низкими энергетическими затратами на управление прибором.

Миниатюрный рефрижератор (рис. 8.18). Широкому использованию некоторых типов электронных устройств с наноструктурами и очень низкими рабочими температурами в настоящее время препятствует отсутствие надежных и сравнительно дешевых систем для их охлаждения. Сотрудники Nat. Inst. Standards and Technology в работе [664] сообщили об изготовлении микрорефрижератора, с помощью которого удалось охладить кубик из Ge с длиной ребра 250 мкм до $T = 220$ мК. Принцип его действия очень простой. Он основан на эффекте туннелирования в контакте NIS (N – нормальный металл, I – изолятор, S – сверхпроводник). У сверхпроводника в плотности электронных состояний имеется щель, причем в термодинамическом равновесии уровень Ферми металла попадает в центр этой щели, так что туннелирование электронов через диэлектрическую прослойку из металла в сверхпроводник невозможно. При достаточно большом напряжении на контакте химический потенциал металла попадает в центр этой щели, так что электроны теперь могут туннелировать в незанятые состояния, расположенные выше щели (рис. 8.18). Так как в сверхпроводник туннелируют только электроны с энергиями вблизи

уровня Ферми (то есть самые высокоэнергетичные), то суммарная энергия оставшихся электронов уменьшается, и металл охлаждается. Это – так же, как испарение самых разогретых молекул вызывает охлаждение в кондиционере с увлажнением воздуха. Разработчики использовали четыре пары приборов, имевших размеры 25×15 мкм², для охлаждения объекта с размерами 450×450 мкм² от температуры 320 мК до 225 мК. По объему это аналогично тому, как если бы холодильник размером с человека охладил Статую Свободы.

Комбинация He³ холодильников и устройств с электронным туннелированием могла бы в пределе охлаждать объекты сантиметрового размера до 100 мК и ниже. Такая комбинация была бы полезна для многих криогенных задач, таких как рентгеновские датчики для выявления дефектов в материалах полупроводниковой промышленности, детекторы фотонов на космических аппаратах для исследования поляризации космического микроволнового фона.

На практике, конечно, приходится попутно решать целый ряд проблем с целью увеличения мощности охлаждения и т. д. Как бы то ни было, авторы упомянутой статьи полагают, что усовершенствование системы отвода тепла позволит достичь еще более низких температур, вплотную приблизившись к абсолютному нулю.

Молекулярный транспорт. Биологи осуществили эксперимент, в котором одноклеточная водоросль выступила в качестве транспортного средства (рис. 8.19). Ее заставили отбуксировать микро-



Рис. 8.19. Одноклеточная водоросль – “грузовик” [665]

скопическую бусину на расстояние около 20 сантиметров, что превышает в 20 000 ее собственную длину [665].

Известно, что многие одноклеточные чувствительны к свету. Около его источника разместили будущий груз, который, когда водоросль приближалась, “приклеивался” к ней с помощью специальных молекул, закрепленных на поверхности. Затем “нагруженной” клетке подсказывали новое направление движения, а в конце облучали ее ультрафиолетовой вспышкой, чтобы отделить бусину. По мнению ученых, такая схема должна заинтересовать как медиков, так и наноинженеров. Проблема, с которой сталкиваются те и другие, заключается в транспорте малых частиц или *миниатюрных приборов* внутри организма. В качестве одного из решений предлагались “молекулярные моторы” [666] – устройства, напоминающие те, которые пытаются использовать в современных технологиях. Авторы опыта с водорослью полагают, что упростили задачу: нет надобности искать “двигатель” микроорганизма, если он сам способен справиться с транспортировкой полезного груза.

Вирусы – роботы. До сих пор не выяснено являются ли вирусы существами с предельно примитивной организацией, или очень сложно организованными молекулами. Как биологические вирусы активно развиваются в сторону увеличения разрушительной способности, так и их компьютерные аналоги. Но при соответствующем подходе биологические вирусы могут оказаться полезными в электронике. В работе [667] способность вирусов к созданию себе подобных была перенаправлена на синтез полупроводниковых и магнитных нанопроволочек. Следует отметить, что в синтезе 1D материалов современная нанотехнология вполне преуспела. Чего стоит один изысканный метод конденсации паров в жидкость по следу пролетающей нанопорции катализатора с последующим затвердеванием жидкости (в полете) в кристаллическую нить! Но и этот механизм не оказался пределом изобретательности, если речь идет о том, чтобы перегрузить на других часть работы по удовлетворению собственных потребностей.

Ранее было открыто, что пептиды не только способны кодировать информацию в двойных спиральях ДНК, но и обладают селективным сродством к материалам, которые трудно себе представить составной частью живых систем – полупроводникам ZnS, CdS или магнитным сплавам FePt и CoPt. Используя этот факт, биотехнологии внедрили соответствующие пептиды в генетические наборы вируса (бактериофага M13). Бактериофаг M13 был выбран

потому, что при определенных условиях он, вместо воспроизводства отдельных экземпляров себе подобных, начинает продуцировать (словно испорченный автомат) образования неопределенной длины. Поставленные в соответствующие условия, генетически модифицированные вирусы, размножаясь, стали строить вирусные оболочки из того, что им казалось подходящим – из наночастиц полупроводниковых или магнитных материалов. На этом их роль заканчивалась. Последующий отжиг при сравнительно низких температурах (400...5000 С) превращал их минерализированные скелеты в соответствующие нанопроволочки. Исследования методом электронной дифракции и сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения показали высокую степень кристалличности полученных полупроводниковых проволочек. Нанопроволочки из магнитных материалов оказались устойчивыми к окислению и обладали высокой коэрцитивной силой, что, собственно, и требуется от материалов для магнитной записи.

Нанозлектромеханический транзистор. “Электронный шаттл” или “механическая рука”. Р. Блайком и Д. Шебли создан принципиально новый электромеханический одноэлектронный транзистор с “механической рукой”, которая переносит отдельные электроны от истока к стоку [668, 669]. Рабочий электромеханический осциллятор мог вибрировать в диапазоне радиочастот и переносить отдельные электроны от одного электрода к другому при активации механической руки устройства (то есть работать как транзистор). Установка изображена на рис. 8.20.

В центре устройства – вибрирующий маятник, который был назван Блайком “электронным шаттлом”. Если между точками G1 и G2 приложить переменное напряжение, то маятник будет колебаться с частотой, пропорциональной частоте переменного напряжения. В рабочем устройстве маятник колебался с частотой в 100 МГц. Маятник С электрически изолирован от электродов G1, G2, S и D и заземлен. Электроды S и D представляют собой исток и сток транзистора соответственно. Как только маятник касается электрода S, на его поверхность благодаря туннельному эффекту переносится один электрон, который затем передается с помощью колебаний маятника на электрод D. На схеме показан источник напряжения транзистора V_{SD} и прибор, с помощью которого исследователи могли наблюдать за переносом электронов I_{SD} .

Осциллятор исследователи изготовили из кремния по технологии SOI (silicon-on-insulator). Устройство производилось в несколько этапов. Сначала исследователи с помощью электроннолучевой

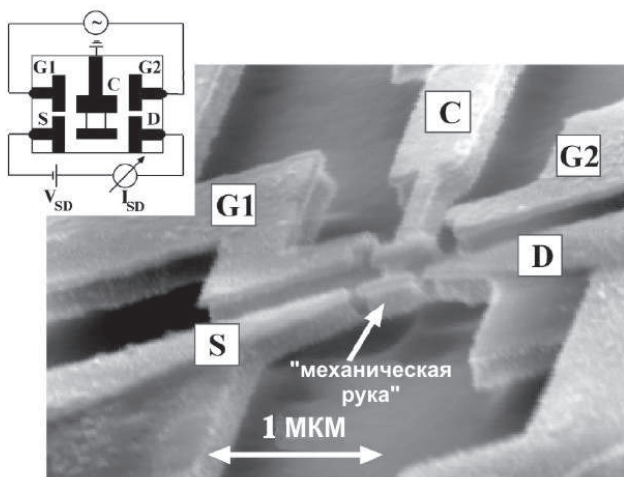


Рис. 8.20. Нанoeлектромеханический транзистор (схема устройства и электронная микрофотография) [668]

литографии нанесли на кремниевую поверхность золотую маску, которая повторяла геометрию устройства а также алюминиевую маску травления (для тех участков на матрице, которые надо удалить). Далее был вытравлен механический маятник (посредством комбинации мокрого и сухого травления). И, в заключение, исследователи вытравили туннельные контакты маятника (с точностью до 10 нм).

Первые опыты по запуску транзистора исследователи провели при комнатной температуре. Напряжение, приводимое в движение маятник было ± 3 В. Путем изменения частоты маятника исследователи определили оптимальные значения для переноса электронов маятником. Расстояние между электродами S и D составило 300 нанометров, а емкость перехода S – D составила 84 аФ. При напряжении $V_{SD} = \pm 1$ В маятник мог перенести ± 527 электронов. Изменив напряжение, подаваемое на транзистор, удалось добиться эффекта переноса отдельного электрона. Далее исследователи снизили температуру устройства до 12 К. И тут они обнаружили, что устройство ведет себя по-другому. Дальнейшие тесты транзистора при различных напряжениях V_{SD} (0... 10 мВ) и частотах вибрации маятника показали, что при частоте 120 МГц

вибрации “шатла” он ведет себя также как и при комнатной температуре. Видимо, сказывается сильное влияние тепловых эффектов. Дальнейшее снижение температуры до 4 К не дало никаких результатов - транзистор отказал, так как его маятник стал жестче и потерялся туннельный контакт между электродами S и D.

В обычных микроэлектронных транзисторах переносится около 10^5 электронов для того, чтобы обеспечить состояние 1 или 0. В новом электромеханическом транзисторе эту роль выполняет один электрон. Преимущества нового устройства в отсутствии тепловых шумов, так как сток и исток физически разделены. Также уменьшится потребление энергии какого либо устройства, собранного на этих транзисторах. Применение маятника в качестве переносчика электронов позволит транзистору работать в условиях повышенной радиоактивности, например, в спутниковой электронике.

Глава 9

ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТОЧЕЧНЫХ СТРУКТУРАХ

Микроэлектроника оперирует огромным количеством (от 10^{13} до 10^{21} см^{-3}) электронов. Одноэлектроникой называется современный раздел наноэлектроники, в котором элементарные носители заряда работают поодиночке.

Интересным объектом физики низкоразмерных систем являются металлические гранулы, связанные слабыми туннельными взаимодействиями [15, 20, 670–681, 683–693]. Ток обусловлен перескоками отдельных электронов. Электрон в результате перехода на гранулу своим полем способен запереть переход для последующих электронов, создавая “кулоновскую блокаду”, таким образом коррелируя последующее одноэлектронное туннелирование.

При низких температурах и малых приложенных напряжениях проводимость подавляется энергией зарядки. Это явление впервые было предсказано Л.Дж. Кортером в 1951 году [694].

В результате перехода на гранулу электрона, на тот период времени, пока он находится на ней, своим полем он запирает переход для последующих электронов (“кулоновская блокада”). Протекающие ток блокируется и на вольтамперной характеристике контакта *дискретность заряда* ярко проявляется в виде ступенек (“кулоновской лестницы”) [672, 677–681, 683–689]. Принцип образования лестницы показан на энергетических схемах рис. 9.1.

Рассмотрим несколько простых примеров и проведем основные оценки.

Энергетика зарядки отдельного кластера. Удалим оба электрода 1 и 2 на рис. 9.2 и рис. 9.1. Теперь 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

¹Энергия электронов на бесконечности принята равной нулю (отсчет энергии).

Кулоновская блокада

Одноэлектронное туннелирование

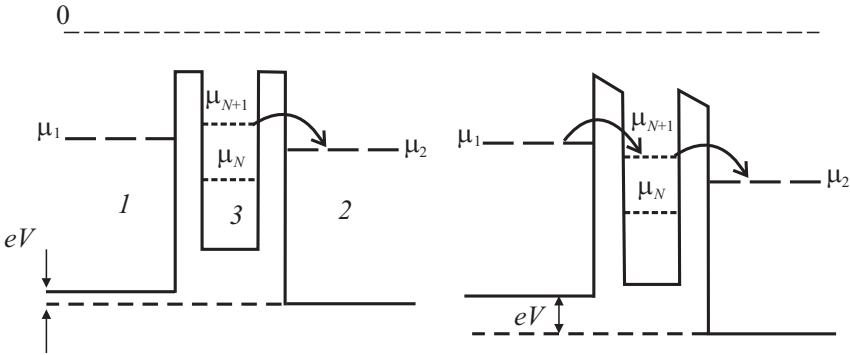


Рис. 9.1. Качественная схема ситуаций [568]. Слева – случившееся туннелирование электрона на островок приводит к блокаде перемещения других электронов (переход заперт). Справа – при повышении внешнего напряжения (между электродами 1 и 2) блокада снимается. Сплошные линии – профиль потенциальной энергии. Сверху штриховой линией показан отсчет энергии

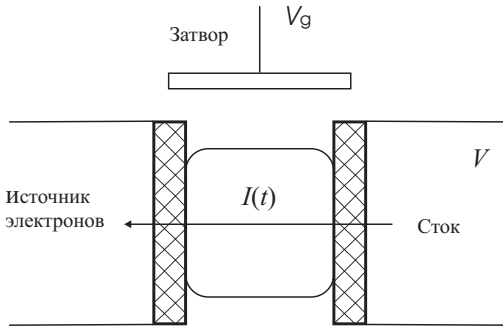


Рис. 9.2. Гранула – кластер, связанная туннельными переходами с двумя массивными электродами [15]

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 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) изменится²:

$$\Delta F = \mp\mu_1 \pm \mu_3 + \frac{e^2(\pm N + 1/2)}{C}. \quad (9.2)$$

Величина N в этой формуле не может быть произвольной. Это определяется конкуренцией суммы первых двух слагаемых с последним слагаемым в (9.2) (они имеют разные знаки). При определенном $N = N^*$ величина ΔF становится отрицательной, то есть $(N^* + 1)$ -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.

9.1. Простейшие конструкции структур

Рассмотрим узкий туннельный контакт между двумя массивными металлическими электродами, отделенными друг от друга тонким изолятором (это может быть оксид собственного металла) (рис. 9.3). Таким образом, имеем дело с конденсатором. В схемотехническом подходе ортодоксальной теории [15] туннельный переход может быть охарактеризован туннельным сопротивлением R_t и емкостью C . Допустим конденсатор заряжен электрическим зарядом Q , как на рис. 9.3,(a). 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

²Химический потенциал электронов $\mu_1 < 0$ на электроде-источнике 1 поддерживается постоянным и теперь отсчет энергии следует изменить с 0 на μ_1).

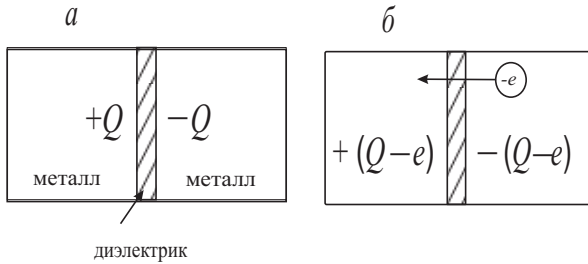


Рис. 9.3. Одноэлектронное туннелирование через узкий контакт

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 $\Delta F < 0$, то есть 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 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 $|e/2C|$ 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 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 $S = 0,1 \times 0,1 \text{ мкм}^2$, толщиной $d = 0,1 \text{ нм}$ с диэлектрической постоянной $\epsilon = 10$, используя выражение для емкости $C = \epsilon\epsilon_0/d \simeq 10^{-13} \text{ Ф}$, получим оценку одноэлектронной зарядовой энергии $E_c \simeq 10^{-5} \text{ эВ}$, что соответствует температуре меньше $0,1 \text{ К}$. Имеется также другое требование для наблюдения кулоновской блокады. Сопротивление туннельного соединения должно быть гораздо выше, чем квантовая единица сопротивления $R_Q = \pi\hbar/2e^2 \approx 6,7 \text{ кОм}$, чтобы избежать влияния квантовых флуктуаций заряда.

Одноэлектронный “ящик” (Рис. 9.4,а). Прибор состоит только из одного маленького островка, отделенного от большого электрода (“электронный источник”) туннельным барьером. Внешнее электрическое поле может быть приложено к островку при использовании другого электрода (“электрода затвора”), отделенного толстым слоем изолятора, который защищает островок от туннелирования с электрода затвора. Изменение энергии системы определяется выражением

$$\Delta F = \frac{(eN - Q_e)^2}{2C_\Sigma}, \quad (9.5)$$

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), параметр $Q_e = V_g C_0$ условно называется “внешним зарядом”.

Физический смысл этого определения становится очевидным для случая, когда электрическое поле между электродом затвора и островком хорошо локализовано (рис. 9.4(б)). Тогда $-Q_e$ является только поляризационным зарядом островка, который устанавливает энергетический баланс туннельного перехода.

Величина Q_e может меняться непрерывно, то есть равняться дробной части элементарного заряда e (в отличие от этого дискретный полный заряд на островке равен $-eN$). Элементарные вычисления с использованием (9.5) показывают, что Q является ступенчатой функцией Q_e , то есть от напряжения затвора (рис. 9.4,с, с фиксированным расстоянием между соседними ступеньками:

$$\Delta Q_e = e, \quad \Delta V_g = e/C_0 = \text{const}, \quad (9.6)$$

Если температура повышается до $k_B T \sim E_c$, “кулоновская лестница” будет сглажена термическими флуктуациями.

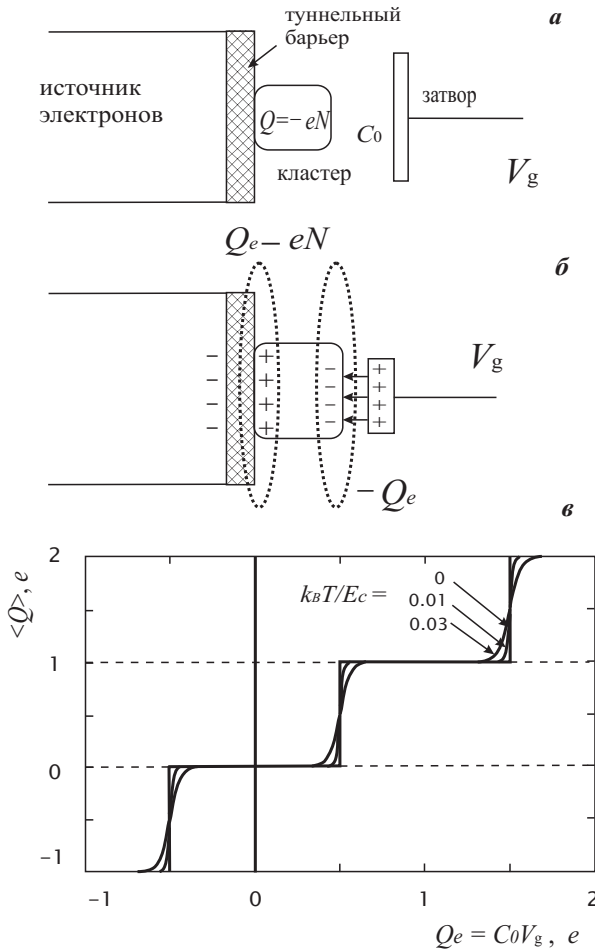


Рис. 9.4. Одноэлектронный “ящик” [15]: *а* – схема конструкции, *б* – демонстрация образования “внешнего заряда” $Q_e = C_0 V_g$ поляризационного происхождения, *в* – “кулоновская лестница”, то есть ступенчатая зависимость среднего заряда $Q = -eN$ от напряжения затвора V_g для нескольких значений приведенной температуры

Физика кулоновской лестницы является очень простой: увеличение напряжения затвора V_g притягивает все больше и больше электронов на островок. Дискретность электронного перехода 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 электромметр по измерению его зарядового состояния.

Когда размер кластера становится сравнимым с длинами волн де Бройля электронов, локализованных внутри кластера, квантование их энергии (дискретность уровней) является существенным фактором. 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 при $k_B T \ll E_c$;

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 $\tau_t \sim 10^{-15}$ с;

3) когерентными квантовыми процессами, состоящими из нескольких одновременных туннельных событий, пренебрегаем. Это справедливо, если сопротивление R всех туннельных барьеров системы много больше, чем квантовая единица сопротивления R_Q :

$$R \gg R_Q. \quad (9.7)$$

Это неравенство является принципиально важным для одноэлектроники в целом. Оно указывает на применимость марковского приближения, в котором вероятность отдельного акта туннелирования в единицу времени определяется разностью свободных энергий системы до и после этого события.

Туннелирование отдельного электрона через барьер является всегда случайным событием, протекающим с определенной скоростью Γ (то есть вероятностью в единицу времени), которая зависит

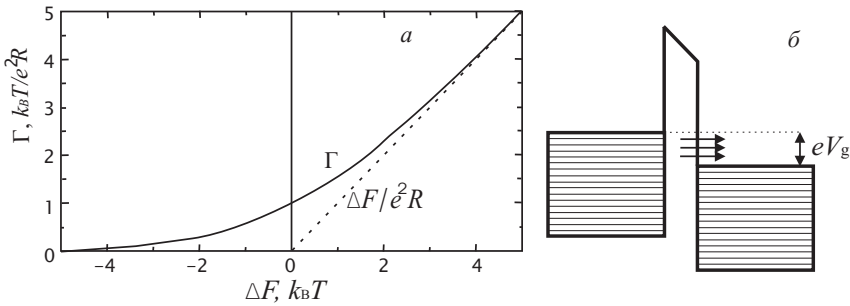


Рис. 9.5. Скорость Γ как функция электростатической энергии ΔF , в соответствии с (9.8)(а). Энергетическая диаграмма туннельного перехода (б), объясняющая, почему $\Gamma \propto \Delta F$ при $\Delta F \gg k_B T$ [15]

только лишь от уменьшения электростатической энергии ΔF системы как результата этого туннельного события. Эта зависимость может быть выражена универсальной формулой

$$\Gamma(\Delta F) = \frac{1}{e} I(V) \frac{1}{1 - \exp[-\Delta F / k_B T]}, \quad (9.8)$$

где 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,(а) показывает зависимость (9.8). 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, то есть с ограниченным набором возможных зарядовых состояний выражение (9.8) обобщается системой “управляющих” уравнений

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = \sum_j (\Gamma_{j \rightarrow i} P_j - \Gamma_{i \rightarrow j} P_i), \quad (9.9)$$

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, ΔF будет иметь порядок 100 мэВ, а одноэлектронные эффекты будут проявляться уже при комнатных температурах. Однако работа цифровых одноэлектронных приборов требует величин ΔF даже больших, чем несколько электрон-вольт с размерами приборов менее 1 нм. В этом интервале размеров энергия квантования становится сравнимой (или даже больше) энергии зарядки E_c для большинства материалов. Использование островков-кластеров требует вовлечения не только чрезвычайно сложной нанотехнологии (особенно при большой степени интеграции приборов в микросхеме), но 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 (9.8) следует заменить на

$$\Gamma(\Delta F) = \frac{\Gamma_0}{1 - \exp[-\Delta F/k_B T]}. \quad (9.10)$$

Эта зависимость показана на рис. 9.6

Принцип одноэлектронного ящика может быть положен в конструкцию одномерной цепочки островков, связанных туннельными переходами (рис. 9.7). Главное отличие этого прибора в том, что он обладает внутренней памятью. На рисунке демонстрируется возможность одного или двух зарядовых состояний крайнего островка в зависимости от напряжения затвора.

Одно из применений одноэлектронного ящика – соединение, изображенное на рис. 9.8. Ток, протекающий через него, осциллирует с частотой

$$f = I/e$$

при условии $R_s \gg R \gg R_Q$.

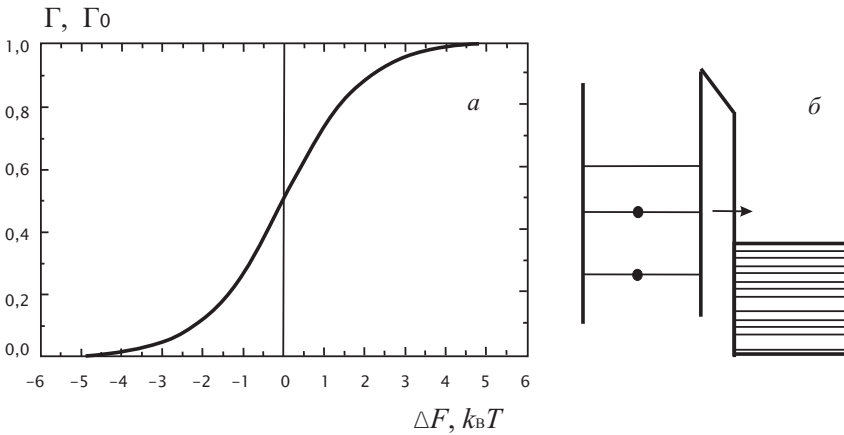


Рис. 9.6. Скорость Γ электронного туннелирования из дискретного уровня энергии квантовой точки (гранулы) в состояние непрерывного спектра (массивный электрод) (а) в соответствии с (9.10); энергетическая диаграмма туннельного перехода (б), объясняющая, почему $\Gamma \propto \Gamma_0 \approx \text{const}$ при $\Delta F \gg k_B T$ [15]

9.2. Одноэлектронный транзистор

При гелиевых температурах в [672] 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 $\pm e$ (величина периода по напряжению равна $\Delta V = \pm e/C_1$, где C_1 – емкость перехода с наименьшей проводимостью, $C_1 \ll C_2$).

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 [677, 678, 685] или небольшой кластер атомов золота [689]) и подложка представляют

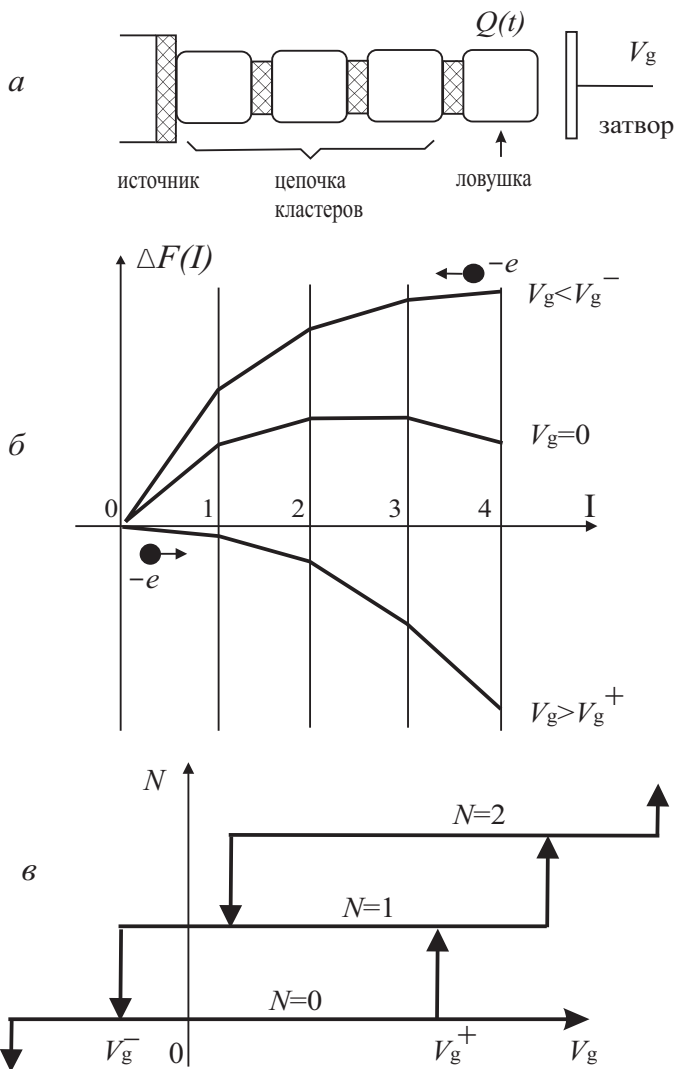


Рис. 9.7. Одноэлектронная локализация [15]: а – схема конструкции; б – Электростатическая энергия избыточного электрона как функция его местоположения на одном из островков (при трех значениях напряжения затвора); в – статическая диаграмма прибора при $T \rightarrow 0$

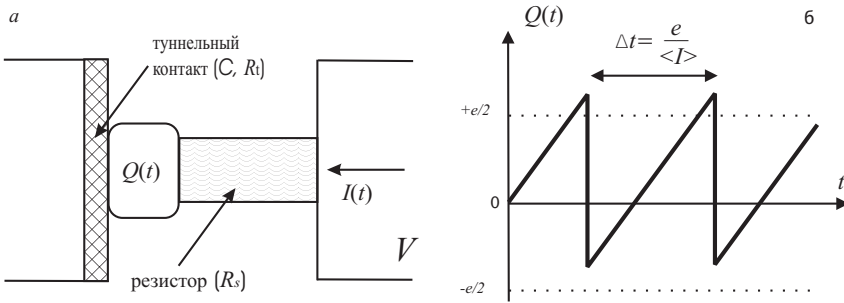


Рис. 9.8. Простейший одноэлектронный осциллятор [15]

собой одноэлектронную цепь из двух последовательных туннельных переходов³.

В работе [689] исследовалась конструкция из двух туннельных переходов Au/Au/Au (она изображена на рис. 9.9). Зависимость $I(V)$, вычисленная для экспериментальных значений конструкции с подгонными параметрами C_i, R_i и Q_0 , неплохо воспроизводит измеренную⁴ зависимость $I(V)$. Экспериментальные зависимости качественно согласуются с теорией [15]. Неясной остается роль дискретности электронного спектра в грануле и определение электрической емкости в квантовом случае. Исследованию подобных проблем посвящены некоторые работы, например [695–697].

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 оказывается слишком большим. С другой стороны, внутреннее время переключения ОЭТ, обусловленное малой внутренней емкостью контактов, может достигать 1 пс. В [679] рассмотрена работа логических схем на основе одноэлектронного параметрона. Базовой ячейкой таких

³ В [677] впервые получен работающий при комнатной температуре молекулярный одноэлектронный транзистор (ОЭТ) с металлическим затвором.

⁴ В [681] 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 подгонные параметры, как в программе MOSES (<http://qt.tn.tudelft.nl/research/set/setnets/setnets.html>). На основе модели описана экспериментальная ВАХ ОЭТ на основе Ti/TiO_x/Ti – туннельных переходов при $T = 103$ К [682].

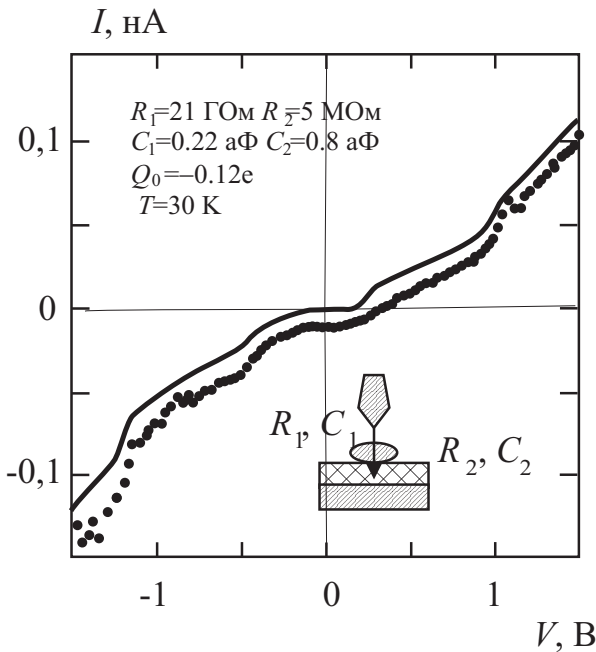


Рис. 9.9. Точки – эксперимент [689]; сплошная линия – расчетная ВАХ. На рисунке даны подгоночные параметры теории

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 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 (см. обзор по кремниевым наноструктурам [698]). Пригодные для этого полупроводниковые нанокристаллы должны быть очень маленькими и упакованы в подходящую матрицу. Задача успешно решена на сконструированных

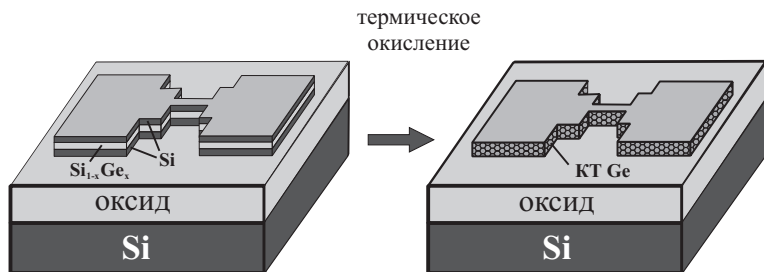


Рис. 9.10. Технологическая схема реализации квантовых точек Ge в [559, 699]

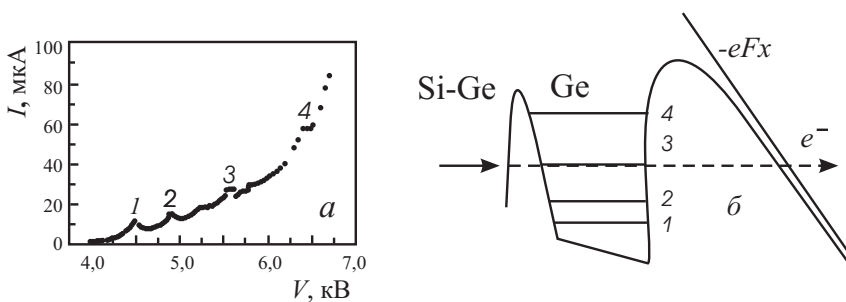


Рис. 9.11. а — ВАХ полевой эмиссии из массивов Ge-Si площадью 0.5 см^2 ; б — Энергетическая схема полевой эмиссии из Ge-Si нанокластера [559]

германиевых квантовых точках [559, 699] (рис. 9.10). В трехслойной структуре Si (10 нм) – $\text{Si}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}$ (8 нм) – Si (2 нм) изготовлены вначале нанопроводочки шириной 20...50 нм и длиной 50...120 нм. После полного окисления SiGe германий собирается в квантовые точки среднего диаметра 6 нм при плотности $6 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. На измеренных при комнатной температуре ВАХ отчетливо просматриваются кулоновские осцилляции (рис. 9.11).

В работе [700] исследовалась полевая эмиссия подобных точек (малых кластеров ZnO) и также обнаружены осцилляции тока соответствующих резонансным уровням электронов.

В [701] 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 размерноквантованных уровней квантовой точки электронами, а также детально изучить характер взаимодействия между квантовой точкой и резервуаром.

Измерение фазы в когерентных мезоскопических электронных системах (таких, как квантовые точки) может дать полезную информацию об их фундаментальных транспортных свойствах и существенно дополнить данные, получаемые при измерении проводимости. Недавние исследования обнаружили универсальный характер изменения фазы волновой функции электрона, туннелирующего через квантовую точку. Было показано, что в режиме кулоновской блокады фаза сначала монотонно увеличивается на π по мере достижения каждого пика проводимости, а затем быстро падает до исходной величины – независимо от формы и размера точки. Найти удовлетворительное объяснение такой универсальности долго не удавалось. В работе [702] обнаружено, что ее и не существует. Просто во всех предыдущих экспериментах использовали квантовые точки со сравнительно большим числом локализованных в них электронов N . А когда те же самые измерения были выполнены для точек с $N = 120$, то оказалось, что изменение фазы универсально лишь при $N > 14$, в то время как при малых N наблюдаются различные мезоскопические особенности, нарушающие универсальность. Наибольший интерес представляет переходная область $N \sim 10$. Ее изучение позволит лучше разобраться в особенностях эволюции фазы при прохождении электроном квантовой точки.

ОЭТ можно назвать фундаментальным изобретением по использованию зарядовых эффектов – кулоновской блокады⁵.

В сообщении группы японских исследователей [275] содержатся 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

⁵Транзистор – название условное, так как прибор в основном выполняет вентильные функции.

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 напыления⁶.

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. 9.12: 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: C_1 и C_2 – емкости двух туннельных контактов, через которые течет ток, C_g – емкость соединения затвор – остров; Q_1 , Q_2 и Q_g – соответствующие заряды; N_1 и N_2 – число электронов, проходящих через каждое туннельное соединение в направлении стрелок, соответственно. Используя закон Кирхгофа для двух электрических контуров, находим:

$$\frac{Q_1}{C_1} + \frac{Q_2}{C_2} = V, \quad (9.11)$$

$$\frac{Q_g}{C_g} + \frac{Q_2}{C_2} = V_g. \quad (9.12)$$

Островковый электрод “переносит” заряд

$$-Q_1 + Q_2 - Q_g = -e(N_2 - N_1), \quad (9.13)$$

который меняется только туннелированием электронов через него.

⁶В работе [703] сообщается об экспериментальных исследованиях транспортных свойств структуры Nb/Al/ AlO_x/Nb на предмет использования в современных элементах памяти.

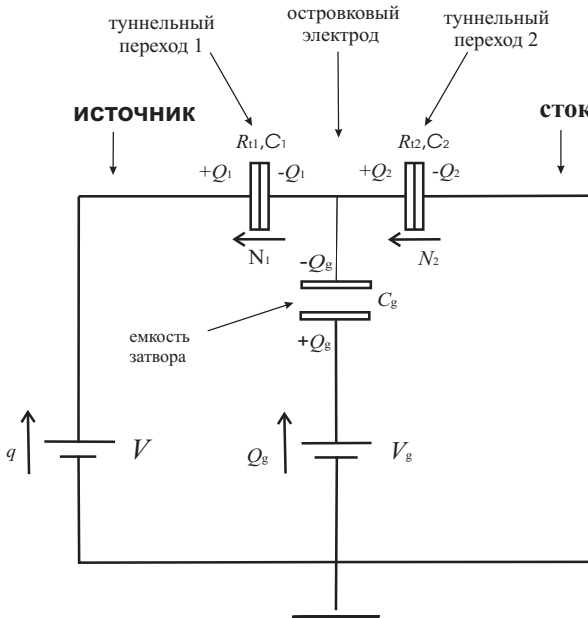


Рис. 9.12. Эквивалентная электрическая схема ОЭТ

Полная свободная энергия ОЭТ равна

$$F(N_1, N_2) = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2} + \frac{Q_g^2}{2C_g} - qV - Q_g V_g, \quad (9.14)$$

где первые три слагаемых – зарядовые энергии и остальные два – работы, выполненные генераторами напряжения, q – общий заряд, который “перенес” генератор напряжения V через цепь,

$$q = Q_1 + eN_1. \quad (9.15)$$

Используя уравнение (9.11) – (9.14), исключаем Q_1 , Q_2 и Q_g , заменяя их на N_1 , N_2 , V и V_g в уравнении (9.14), и получаем

$$F(N_1, N_2) = \frac{[C_g V_g - e(N_2 - N_1)]^2}{2C_\Sigma} - eN_1 V \frac{C_2 + C_g}{C_\Sigma} - eN_2 V \frac{C_1}{C_\Sigma} + const, \quad (9.16)$$

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 вследствие туннелирования свободная энергия ОЭТ или уменьшается. Если состояние системы с меньшей свободной энергией существует, то туннелирование возможно. Условие запрещения туннелирования в контакте 1 соответствует увеличению энергии:

$$F(N_1 \pm 1, N_2) > F(N_1, N_2) \implies \\ \implies \frac{1}{C_2 + C_g} \left(Q_g - \frac{e}{2} \right) < V < \frac{1}{C_2 + C_g} \left(Q_g + \frac{e}{2} \right), \quad (9.17)$$

где определение внутреннего заряда на грануле вводим как

$$Q_g \equiv C_g V_g - e(N_2 - N_1). \quad (9.18)$$

Таким же способом записывается условие кулоновской блокады контакта 2:

$$F(N_1, N_2 \pm 1) > F(N_1, N_2) \implies \\ \implies -\frac{1}{C_1} \left(Q_g + \frac{e}{2} \right) < V < -\frac{1}{C_1} \left(Q_g - \frac{e}{2} \right), \quad (9.19)$$

Ток полностью блокируется, когда оба неравенства (9.17) и (9.19) выполнены. На рис. 9.13 изображена диаграмма блокады (“кулоновский алмаз”). Для величин, соответствующих точке A , ток протекать не может. С увеличением напряжения на затворе V_g значения параметров смещаются от точки A в точку 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. Величина заряда на электроде затвора, необходимого для включения тока, может быть меньше заряда электрона $|e|$. Поэтому структура, изображенная на рис. 9.12, называется одноэлектронным транзистором (ОЭТ).

Рис. 9.14,а является продолжением рис. 9.13 по горизонтальной оси. При изменении напряжения затвора V_g проводимость меняется периодически, как показано на рис. 9.14,с). 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. 9.14,б). За исключением

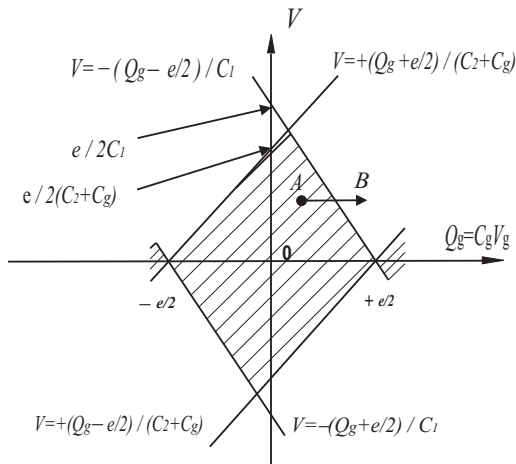


Рис. 9.13. Диаграмма носит название “кулоновский алмаз” ОЭТ (см. (9.18, где $N_1 = N_2$). Гранула в идеальном случае нейтральна

центральной области диаграммы, левая часть рисунка соответствует появлению положительного заряда на грануле, а правая – отрицательного. Ступенчатое увеличение числа электронов на острове также является ярким проявлением кулоновских осцилляций.

При фиксированном напряжении затвора V_g на рис. 9.15,а приведены ВАХ ОЭТ при $T = 2,3$ К, а на рис. 9.15,б – его дифференциальное сопротивление dV/dI . В диапазоне напряжений от -20 мВ до $+20$ мВ заметна кулоновская блокада.

На рис. 9.16,а 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 $C_g = e/\Delta V_g$.

В табл. 9.1 приведены экспериментальные данные для различных ОЭТ, взятые из [275]

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 ($N_1 <$

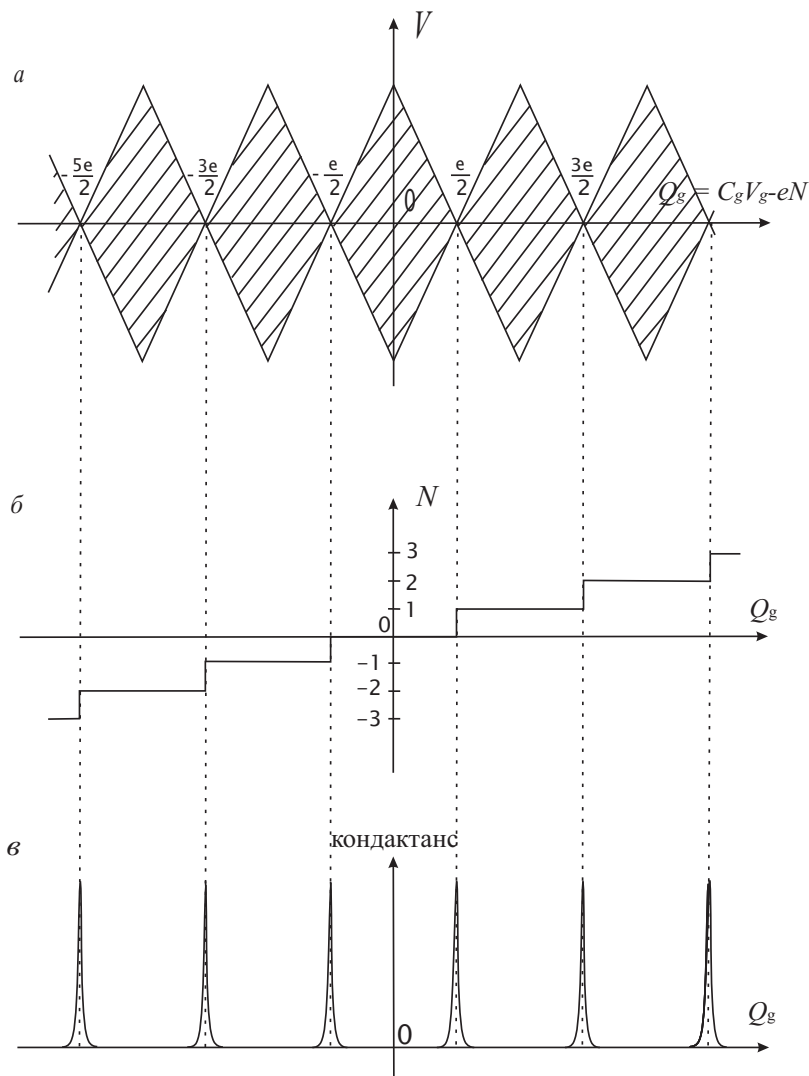


Рис. 9.14. Кулоновские осцилляции: *a* – периодический кулоновский алмаз: электронное туннелирование блокируется в режиме ожидания (для простоты опущены некоторые детали рис. 9.13; *b* – число избыточных электронов на островковом электроде; *в* – кондактанс ОЭТ

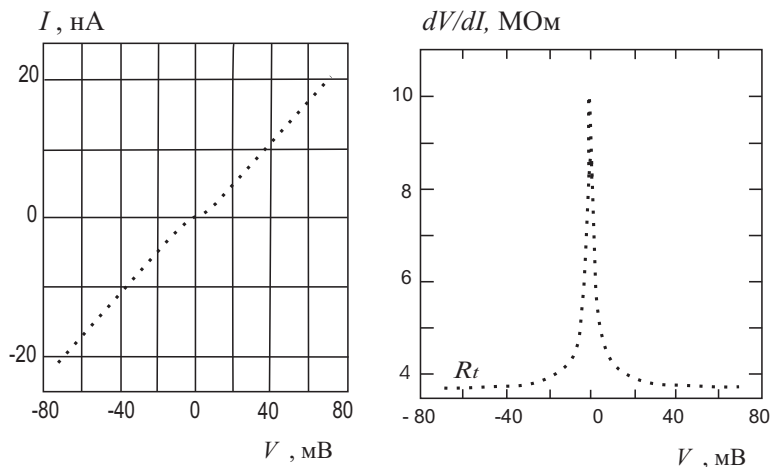


Рис. 9.15. ВАХ Al/Al/Al – ОЭТ (слева); его дифференциальное сопротивление (справа) [275]

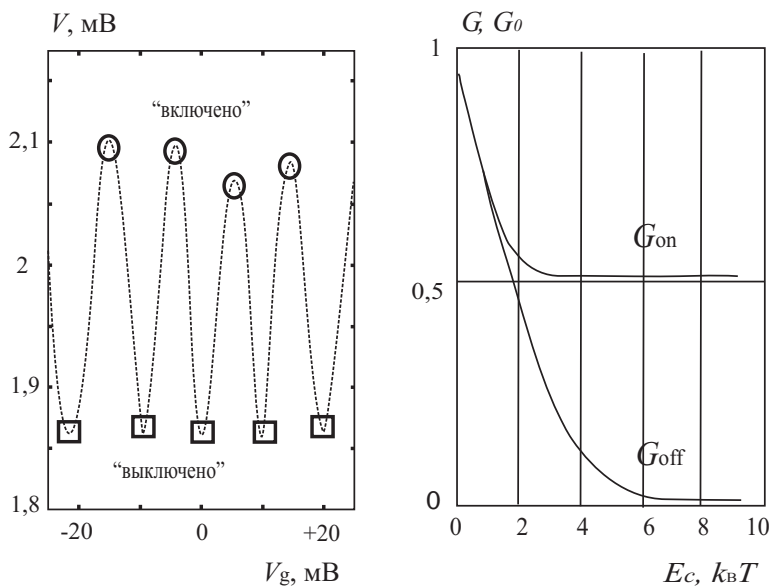


Рис. 9.16. Кулоновские осцилляции падения напряжения на Al/Cu/Al – ОЭТ при постоянном токе через структуру (слева); вычисленная температурная зависимость приведенного кондуктанса ОЭТ (справа), G_0 – высокотемпературный кондуктанс [275]

Таблица 9.1. Перечень образцов ОЭТ [275] (E_c – одноэлектронная зарядовая энергия, R_t – сопротивление обоих туннельных контактов ОЭТ, ΔV_g – период напряжения затвора, который соответствует 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

N_2). При этом затраченная работа равна $-N_1 W_1$. Оставшееся 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 $C_3 \approx C_\Sigma = 2C + C_g$, 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 следующего процесса:

$$\Delta F(N, V_g) = W_2(N_2 - N_1) - NW_3 + \frac{(-Ne)^2}{2C_3} - eN\varphi_{\text{ext}}, \quad (9.20)$$

где

$$\varphi_{\text{ext}}(V_g) = \frac{C_g}{C_\Sigma} V_g + \frac{2C}{C_\Sigma} V, \quad (9.21)$$

где φ_{ext} – электростатический потенциал, который создает поле затвора (V_g – электростатический потенциал затвора) на острове.

В приближении линейного отклика выражение для кондуктанса квантовой точки, который определяется как $G = I/V$ в пределе $V \rightarrow \infty$, получил С.В.Дж. Беенаккером [704] (см. также [674]). Игнорируя дискретность уровней имеем,

$$G = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{R_{1t} + R_{2t}} \sum_{N=0}^{\infty} P(N, V_g) \Gamma(\Delta F), \quad (9.22)$$

где $R_{1t} + R_{2t} = 2R_t$ (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

$$P(N, V_g) = \frac{\exp[F(N, V_g)/k_B T]}{\sum_{N=0}^{\infty} \exp[F(N, V_g)/k_B T]}. \quad (9.23)$$

Напомним, что экспериментальное и теоретическое изучение одноэлектронных эффектов начиналось на гетероструктурах GaAs / AlGaAs. Важным отличием потенциальных барьеров в этих структурах является их величина U (много меньше) и ширина L (много больше, чем для металлов). В связи с этим время туннелирования $\tau \sim L\sqrt{m/U}$ является большим и начинает играть важную роль в одноэлектронных явлениях.

На ВАХ структуры проявляются особенности при напряжении V , если $eV\tau/\hbar \gg 1$. Из экспериментов оценки масштаба нелинейностей по напряжению $\hbar/e\tau \simeq 1...10$ мэВ вполне совпадают с масштабом кулоновских особенностей. Этим особенностям и соответствует периодическая немонотонность – кулоновская лестница. Период ее зависит от отношения емкостей C_1/C_2 и сопротивлений R_{1t}/R_{2t} .

Теория ОЭТ полностью описывается вероятностями P_N нахождения избыточного (целого) числа электронов N на островке, роль которого может выполнять либо почти макроскопический образец [670, 671], 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 А.Н.Короткова и Ю.В. Назарова [675], 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 (9.9). Для известных Γ_i и P_N определяется сила тока.

Предполагая, что время туннельного перехода много больше времени релаксации, неупругими процессами можно пренебречь:

$$\Gamma_i^\pm(N) = \frac{\pm I_i(\pm \Delta F_i^\pm(N)/e)}{e(1 - \exp(-\Delta F_i^\pm(N)/k_B T))}, \quad i = 1, 2, \quad (9.24)$$

$$\begin{aligned} \Delta F_1^\pm(N) &= \pm \frac{e^2}{C_\Sigma} \left(\frac{C_2 V}{e} \mp \frac{1}{2} - N - \frac{Q_0}{e} \right), \\ \Delta F_2^\pm(N) &= \pm \frac{e^2}{C_\Sigma} \left(\frac{C_1 V}{e} \mp \frac{1}{2} + N + \frac{Q_0}{e} \right), \end{aligned} \quad (9.25)$$

где $I_i(V)$ – зависимость тока (через соответствующий контакт) от приложенного напряжения V , Q_0 – остаточный (“residual”) заряд (имеет смысл дробной части нескомпенсированного электрического заряда гранулы), $C_\Sigma = C_1 + C_2$ [707].

В соответствии с результатами Р. Стрэттона [710] (см. также [711]) ВАХ транзистора отображается следующим выражением:

$$I(V) = \frac{\hbar}{2e\tau R(T)} \left(\exp\left(\frac{2eV\tau^+}{\hbar}\right) - \exp\left(\frac{-2eV\tau^-}{\hbar}\right) \right), \quad (9.26)$$

где

$$R(T) = \frac{\hbar R}{2\pi\tau k_B T} \sin\left(\frac{2\pi\tau k_B T}{\hbar}\right), \quad \tau = \int_0^L dx \sqrt{\frac{m}{2U(x)}},$$

$$\tau^+ = \int_0^L dx \frac{x}{L} \sqrt{\frac{m}{2U(x)}}, \quad \tau^- = \tau - \tau^+,$$

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 [689], а затем рассчитанная ими по изложенной выше теории. Зависимость $I(V)$, вычисленная для экспериментальных значений конструкции с подгоночными параметрами C_i , R_i и Q_0 , неплохо воспроизводит измеренную.

9.3. 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 [672, 688–690] и дискообразной формы [691, 692] вблизи нулевого напряжения, вплоть до некоего порога, наблюдается обратная картина: ВАХ содержит плато, на котором ток практически отсутствует.

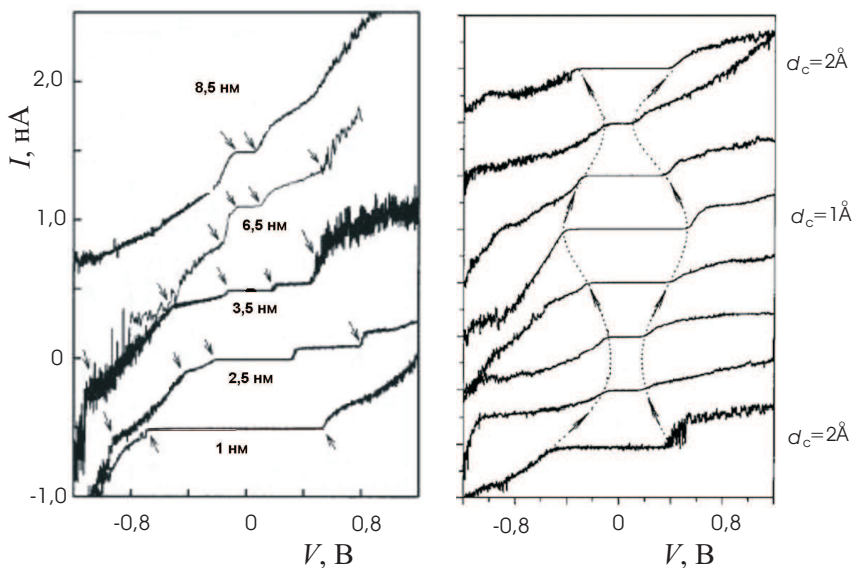


Рис. 9.17. ВАХ ОЭТ на дискообразных кластерах золота: в зависимости от диаметра диска (слева) [691]; в зависимости от удаленности от коллектора (справа), $T = 5$ К [692]

В работах [688–690] конструкция из двух туннельных переходов (она изображена на рис. 9.9) представляла собой пленку Au (111) с нанесенным диэлектриком толщиной ~ 10 Å и диэлектрической постоянной $\epsilon \approx 3$, на которой формировались близкие к сферической форме кластеры золота. Вольфрамовая игла (с малой кривизной поверхности) туннельного микроскопа покрывалась пленкой Au толщиной примерно 10^3 Å. Можно считать, что все три электрода (два из них с плоской поверхностью) изготовлены из золота. По измеренной зависимости $I(V)$, используя схемотехнический подход работы [675], подобраны емкости, туннельные сопротивления переходов и остаточный (дробный) заряд Q_0 гранулы.

Подобные измерения выполнены в работах [691, 692]. Отличительные особенности: объектом исследования были островки-кластеры дискообразной формы одноатомной высоты; толщина диэлектрической пленки $\sim 1,4$ нм, ее $\epsilon \sim 2,7$; острие микроскопа выполнено из Pt/Ir.

Возможность прохождения дробного заряда при туннелировании обсуждалась в обзоре [705]. При обсуждении взаимной зарядки малых металлических частиц в [10] эта ситуация вообще не рассматривалась, хотя ее возможность следует из условия минимума полной энергии системы гранул в наноккомпозитах [135, 328]. В перколяционных системах предполагается солитонное прохождение заряда Q_0 на каждой грануле, численному расчету которого и посвящен ряд работ (см. [706–708] и ссылки в них). Проблема, возможно, имеет отношение к дробному квантованию, когда разделение квантовых чисел заряда и спина электрона является важным [709]. Этому вопросу, происхождению плато ВАХ, его асимметрии, а также роли дискретности электронного спектра гранулы в туннелировании электронов уделено недостаточно внимания.

В качестве характерных особенностей в поведении ВАХ из экспериментальных зависимостей $I(V)$ можно выделить следующее (рис. 9.17):

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 диаметра 3,5 нм не монотонно менялась с изменением расстояния коллектор–кластер при фиксированном расстоянии эмиттер–кластер, то есть зависела 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 [712] построена аналитическая модель экспериментов [688–692] и рассчитана вольтамперная характеристика трехэлектродной структуры, центральным электродом которой является металлический кластер.

Предварительный анализ и постановка задачи. Рассмотрим сферические кластеры одновалентного Au в диапазоне радиусов $R \simeq 7...14 \text{ \AA}$, $R = N_0^{1/3} r_s \Rightarrow N_0 \simeq 100...600$ ($r_s = 3,01 a_0$ – среднее расстояние между электронами, a_0 – боровский радиус). Аналогично для дисков: $R \simeq 10...85 \text{ \AA} \Rightarrow N_0 \simeq 14...10^3$. Введем характерную зарядовую энергию $\tilde{E}_C = e^2/C$, где C – электрическая емкость [317]. Для сфер и дисков соответственно получим $\tilde{E}_C \simeq 1,82...1,06$ и

3, 2...0, 42 эВ. Рассматриваемые температуры системы $T < 30$ К $\simeq 0,003$ эВ. Определим спектр электронов в цилиндрических и сферических ямах конечной глубины.

Спектр волновых чисел в цилиндрической и сферической потенциальной яме глубины $U_0 < 0$ 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 (радиуса R , длины H) постоянной глубины $U_0 < 0$ и вертикальными стенками уравнение Шредингера имеет вид

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\nabla_{\rho, \varphi}^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + U_0 \theta(\rho - R) \theta(z \pm H/2) \right\} \Psi(\rho, \varphi, z) = \varepsilon \Psi(\rho, \varphi, z), \quad (9.27)$$

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

$$\Psi(\rho, \varphi, z) = \frac{1}{\sqrt{\rho}} u(\rho) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \psi(z). \quad (9.28)$$

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 существует⁷, представим

$$\varepsilon = \varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{\parallel}. \quad (9.29)$$

Тогда переменные в уравнении (9.27) разделяются, и необходимо решать два уравнения для: радиального и продольного движения. Для радиальной волновой функции уравнение имеет вид ($\varepsilon_{\perp} - U_0 = \hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m_e$)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} + \left[\frac{m^2 - 1/4}{\rho^2} + U_0 \theta(\rho - R) \right] u(\rho) = \varepsilon_{\perp} u(\rho), \quad (9.30)$$

а для продольной – (3.62), где $L_z \rightarrow H$; ($\varepsilon_{\parallel} - U_0 = \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m_e$).

⁷аналогичная проблема возникает и при расчете спектра в яме–кубе (см. §3.5).

Граничные условия приводят к уравнению ($k_{\perp} \rightarrow k_{nm}$):

$$k_{nm} \frac{I'_m(k_{nm}R)}{I_m(k_{nm}R)} = \varkappa_{nm} \frac{K'_m(\varkappa_{nm}R)}{K_m(\varkappa_{nm}R)}. \quad (9.31)$$

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 (9.31) для заданного значения m .

Как и в случае кластеров –кубиков (§3.5), воспользуемся теорией возмущения [317]:

$$k_{nm} = k_{nm}^{(0)} + k_{nm}^{(1)} + \dots, \quad |k_{nm}^{(1)}/k_{nm}^{(0)}| \ll 1,$$

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 вышеперечисленных параметров приводят 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 (3.63) с $\alpha \rightarrow i$, $L \rightarrow H$, где i – целые числа. Спектр электронов в диске вычисляется как (9.29) с $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{nmi}$. Помимо вырождения по спину имеет место двукратное вырождение по знаку индекса m , так как $k_{n,m} = k_{n,-m}$. В дальнейшем спектры кластеров обозначим как ε_p . Все уровни нумеруются в порядке возрастания энергии, $p = 1, 2, 3, \dots$ – номер одноэлектронного состояния.

В случае сферического кластера радиуса R необходимо решить уравнение:

$$k_{nl} \frac{j'_l(k_{nl}R)}{j_l(k_{nl}R)} = i \varkappa_{nl} \frac{h_l^{(1)'}(i \varkappa_{nl}R)}{h_l^{(1)}(i \varkappa_{nl}R)}, \quad (9.32)$$

где $k = \sqrt{k_0^2 - \varkappa_{nl}^2}$, $\hbar k_0 = \sqrt{2m_e|U_0|}$, $\hbar \varkappa_{nl} = \sqrt{2m_e|\varepsilon_{nl}|}$, $i = \sqrt{-1}$, $h_l^{(1)}$ и j_l – сферические функции l -го порядка Ханкеля первого рода

и Бесселя, штрих означает производную по всему аргументу, ε_{nl} – энергетический спектр, $n = 1, 2, 3, \dots$ нумерует корни уравнения (9.32) для заданного значения l , l – орбитальное квантовое число. Помимо вырождения по спину 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 ε^{HO} при $T = 0$: $\Delta\varepsilon_p \approx 1, 2, \dots, 3$ эВ. Таким образом, экспериментам [688–691] для всего диапазона R в области щели тока соответствует режим заметного квантования уровней в кластере:

$$\frac{1}{2}\tilde{E}_C \approx \Delta\varepsilon_p \gg k_B T. \quad (9.33)$$

На ВАХ, по-видимому, сосуществуют две структуры: эффекты квантования спектра и кулоновской блокады. Вольтамперная характеристика должна представлять собой суперпозицию *квантовой* лестницы с шагом $\sim \Delta\varepsilon_p/e$ и *классической* кулоновской лестницы электростатической природы с шагом $\sim \tilde{E}_C/e$ по напряжению. Однако, как показывают измерения в [678, 685], для молекулярных систем дискретность уровней на ВАХ фактически не проявляется. Мало заметна квантовая лестница и в экспериментах со сферическими частицами [672, 688–690]. С другой стороны, о ее наблюдении в мелких квантовых точках сообщается в обзоре [20]. По мнению авторов настоящей работы, она проявляется в экспериментах с квантовыми кластерами-дисками в работах [691, 692], и важнее всего – дискретность спектра фактически определяет щель ВАХ структур, исследованных в [688–692].

Туннельная структура до приложения разности потенциалов.

Левый и правый электроды (эмиттер и коллектор) представляют собой резервуары электронов с непрерывными энергетическими спектрами, занятыми в соответствии с фермиевской функцией распределения:

$$f(\varepsilon^{e,c}) = \{1 + \exp[(\varepsilon^{e,c} + W_0^{e,c})/k_B T]\}^{-1}, \quad (9.34)$$

где $W_0 > 0$ – работа выхода электронов из полубесконечного металла.

Во всех случаях энергии $\varepsilon < 0$ отсчитываются от вакуумного уровня, то есть от потенциальной энергии электрона вдали от всей трехэлектродной структуры, где поле отсутствует.

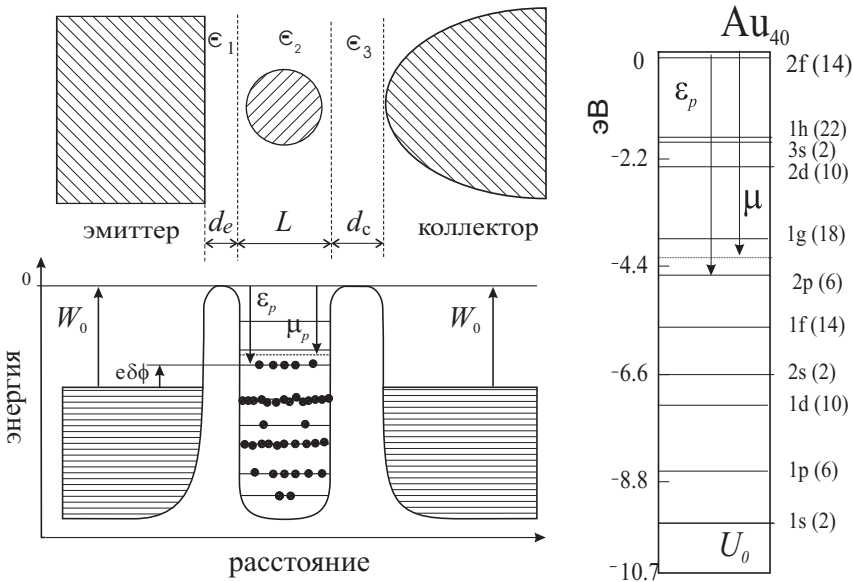


Рис. 9.18. Энергетическая схема туннельной структуры (слева) до приложения напряжения и спектр электронов в сферическом магическом кластере Au_{40} (справа) [712]

Химический потенциал электронов кластера μ в квантовом случае находится из условия нормировки:

$$\sum_{p=1}^{\infty} f(\epsilon_p - \mu) = N, \quad (9.35)$$

где суммирование проводится по всем *одночастичным состояниям*, N – полное число термализованных (с учетом избыточных или недостающих) электронов проводимости в грануле и

$$f(\epsilon_p - \mu) = \{1 + \exp[(\epsilon_p - \mu)/k_B T]\}^{-1}. \quad (9.36)$$

Если спектр известен, из уравнения (9.35) можно определить химический потенциал нейтральных кластеров Au_N . На диаграммах рис. 9.18 представлены спектры и расположение энергии Ферми в кластерах-сферах. Энергия Ферми немагических кластеров совпадает с реальным уровнем в кластере. Для магических – она

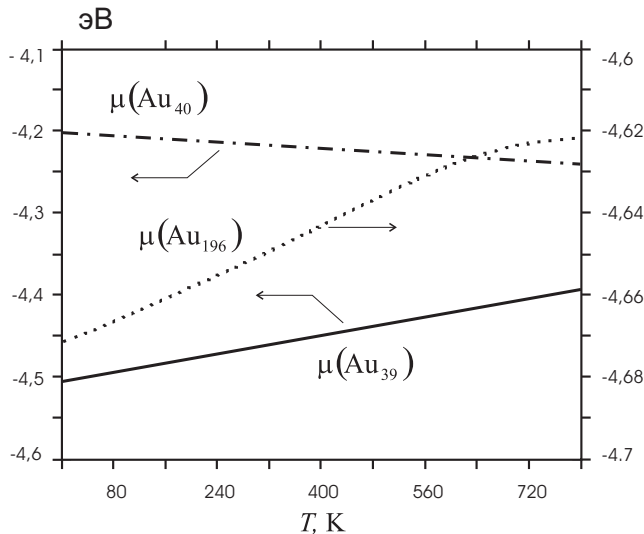


Рис. 9.19. Температурная зависимость химических потенциалов немагического Au_{39} и магических кластеров золота Au_{40} и Au_{196} [712]

располагается в запрещенных промежутках между термами. Температурная зависимость энергии Ферми, как и ожидалось, является слабой и полностью определяется систематикой 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. 9.19). Похожие зависимости $\mu(R, T)$ для магических кластеров Na_N были рассчитаны в [124]. При комнатных температурах зависимость $\mu(R, T)$ может заметно влиять на ВАХ туннельной структуры.

Между кластером и электродами возникает контактная разность потенциалов (см. рис. 9.18)

$$\delta\phi = (W_0 + \mu_p)/e. \quad (9.37)$$

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 (9.35) с заменой $\mu_p \rightarrow -W_0$ и спектром ε_p , сдвинутым

на $-\epsilon\delta\phi$ в соответствии с теоремой Купменса. Получим

$$Q_0 = C \delta\phi. \quad (9.38)$$

Это выражение отличается от определения Q_0 в ортодоксальной теории (см. выражение (29 б) в [674]).

В квазиклассическом приближении $W_0 + \mu_p = \mu_1/R$, $\mu_1 = 1.9$ эВ $\times a_0$, имеем $Q_0 \simeq +0.07 e$ для всех металлов [317]. В квантовом случае при $T = 0$ следует сделать замену $\mu_p \rightarrow \epsilon^{\text{HO}}$. Зависимость $Q_0(R)$ будет осциллирующей. В противном случае, когда $|\mu_p| > W_0$ кластер заряжается отрицательно ($\mu_p \rightarrow \epsilon^{\text{LN}}$). Дробность заряда можно объяснить 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 [15, 705].

Значение $Q_0 \approx +0,5 e$ лучше остальных соответствует эксперименту в [672] (см. рис. 2, в [672]), в котором измерялась ВАХ структуры, сформированной из двух крайних электродов (сплав Pb) и гранулы In радиуса $R = 100$ нм, разделенных оксидными пленками. Интересно оценить Q_0 по (9.38). Так как работа выхода сплава неизвестна, то используя соответственно 4 и 3,8 эВ для Pb и In, получим значительно отличающуюся величину $Q_0 \approx +13,6 e$. Однако, если принять правильной величину $Q_0 \approx +0,5 e$, 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

$$e \int [n(\mathbf{r}) - n_i(r)] (\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) d^3r. \quad (9.39)$$

Для простоты распределение положительного заряда (ионов) $n_i(r)$ предполагается сферически симметричным.

Запишем распределение электронной концентрации гранулы как

$$n(\mathbf{r}) = n_0(r) + \delta n_1(r) + \delta n_2(\mathbf{r}), \quad (9.40)$$

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, $|\Delta N| \ll N_0$, а распределение $\delta n_2(\mathbf{r})$ – с поляризацией нейтральной гранулы:

$$\int \delta n_1(r) d^3r = \Delta N, \quad \int \delta n_2(\mathbf{r}) d^3r = 0. \quad (9.41)$$

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 :

$$\begin{aligned} \tilde{E}[n(\mathbf{r})] = & \tilde{E}[n_0(\mathbf{r})] + \sum_j \int \frac{\delta \tilde{E}}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n_j d^3r + \\ & + \frac{1}{4} \sum_{j,k} \iint \frac{\delta^2 \tilde{E}}{\delta n_j(\mathbf{r}) \delta n_k(\mathbf{r}')} \delta n_j(\mathbf{r}) \delta n_k(\mathbf{r}') d^3r d^3r' + \dots \end{aligned} \quad (9.42)$$

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 (9.40). Нулевой член разложения в (9.42) $\tilde{E}[n_0(\mathbf{r})] \equiv \tilde{E}_{00}$ – полная энергия кластера до зарядки ($\Delta N = 0$) и в отсутствии внешнего поля ($E = 0$). Производная

$$\frac{\delta \tilde{E}}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu + e(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}), \quad (9.43)$$

где постоянная величина μ является химическим потенциалом электронов кластера. Для больших кластеров, то есть в пренебрежении квантованием уровней, а также в отсутствии 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 $\mathbf{E} = E\hat{z}$, где \hat{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

$$\delta n_1(r) = A \delta_D(r - R), \quad (9.44)$$

где $\delta_D(r - R)$ – дираковская дельта-функция, значения которой отличны от нуля только в $r = R$.

Несмотря на то, что вид (9.44) соответствует полной экранировке избыточного заряда внутри гранулы, она удовлетворяет тестам данной задачи и весьма удобна для вычислений.

Используя приближение линейного отклика, представим (см. §2.7)

$$\delta n_2(r, \theta) = Y(\mathbf{r}) E \cos \theta. \quad (9.45)$$

Константа A в (9.44) и сферически симметричная функция $Y(r)$ в (9.45) определяются из условий нормировки (9.41) и глобального минимума функционала $\delta \tilde{E}[n(\mathbf{r})] \rightarrow 0$.

Одно из интересующих нас слагаемых

$$-e \int \delta n_1(r) \varphi(z) d^3 r,$$

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:

$$\int \frac{\delta n_1(\mathbf{r}) \delta n_2(\mathbf{r}') + \delta n_1(\mathbf{r}) \delta n_1(\mathbf{r}') + \delta n_2(\mathbf{r}) \delta n_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' \quad (9.46)$$

дают основной вклад во второй порядок разложения (9.42). Первый интеграл в (9.46) для функций (9.44) и (9.45) интегрированием по углам сводится к нулю, второй и третий – вычислялись ранее при определении потенциала ионизации и поляризуемости кластера $\alpha = -(4\pi/3) \int_0^\infty Y(r) r^3 dr \equiv R_{\text{эф}}^3$ [96] (см. §2.7). Решая отдельно электростатическую задачу для структуры, изображенной на рис. 9.18, когда между гранулой и эмиттером находится слой диэлектрика толщины d_e и диэлектрической проницаемости ϵ , имеем для

фракции

$$\eta = \frac{\epsilon_2 \epsilon_3 (d_e + \epsilon_1 L / 2 \epsilon_2)}{\epsilon_1 \epsilon_2 d_c + \epsilon_1 \epsilon_3 L + \epsilon_2 \epsilon_3 d_e} \equiv \eta^+, \quad (9.47)$$

где $L \equiv 2R$, H для сферы радиуса R и диска толщиной H , соответственно, $\epsilon_1 \equiv \epsilon$, $\epsilon_2 = \epsilon_3 = 1$. По формуле (9.47), используя величины расстояний коллектор-кластер $d_c = 1, 5 \dots 2, 5 \text{ \AA}$ из [691] 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:

$$\tilde{E} = \tilde{E}_{00} + \mu \Delta N - e \Delta N \eta^+ V + (\Delta N)^2 \frac{\tilde{E}_C}{2} - \frac{\alpha E^2}{2}. \quad (9.48)$$

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. Считаем, 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)⁸. После обобщения результатов в квазиклассическом приближении максимальный электронный или ионный избыточный заряд равен

$$\mp \left\{ (-\mu_{e,i} + |e\eta V|) \frac{R}{e} + \frac{e}{2} \right\}. \quad (9.49)$$

Для положительной ветви ($V > 0$) вольтамперной характеристики в пределах (0...2)В имеем:

а) случай $G_1 \gg G_2$, то есть $\eta \ll 1$. Переходы электронов между эмиттером и кластером происходят чаще, чем между кластером

⁸Для уединенного кластера в отсутствии поля решение этой задачи изложено в §3.5.

и коллектором, поэтому на кластере накапливаются электроны. В этом режиме максимально возможное их число

$$n_{\max} \simeq W_e \frac{R}{e^2} + \frac{1}{2},$$

где $W_e = W_{e0} - \mu_{e1}/R$ и $n_{\max} \simeq +2,5 \div +6,5$;

б) случай $G_1 \ll G_2$, то есть $\eta \approx 1$. Переходы электронов между кластером и коллектором происходят чаще, чем между кластером 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 ($V < 0$) вольтамперной характеристики в пределах $(0 \dots -2)V$:

а) случай $G_1 \gg G_2$, то есть $\eta \ll 1$. На кластере наблюдается недостаток электронов

$$n_{\min} \simeq -W_i \frac{R}{e^2} - \frac{1}{2} = -3,8 \div -10,6;$$

б) случай $G_1 \ll G_2$, то есть $\eta \approx 1$, 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 (9.33) (см. также [317]).

Эффективная частота столкновений возбужденных электронов в кластере определяется выражением (8.13). Используя приведенные ниже (8.13) оценки, получим $\tau_\varepsilon \Delta\varepsilon \simeq (0,52 \dots 0,17) \hbar$, то есть уширение уровней. Только условие низкой температуры (второе из неравенств (9.33)), 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 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 (9.48), для перехода δN электронов с эмиттера на гранулу ($\delta N = 1$) имеем

$$\delta \tilde{E} = \overrightarrow{\varepsilon^e}(-\delta N) + \varepsilon_p(+\delta N) + \frac{(-e)^2}{2C} [(n + \delta N)^2 - n^2] - e\delta N\eta^+ V = 0. \quad (9.50)$$

Это выражение является результатом энергетического цикла: ионизации электрона с уровня $\overrightarrow{\varepsilon^e}$ на эмиттере (электрическая емкость которого равна нулю) и прилипания его на уровень ε_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 [687]).

Для *прямой ветки ВАХ* с учетом контактной разности потенциалов (9.37), руководствуясь правилом (9.50) и выражением (9.48), имеем:

$$\overrightarrow{\varepsilon^e} = \varepsilon_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n + 1/2) - e\eta^+ V, \quad (9.51)$$

Стрелкой сверху обозначаются энергии, которые находятся в результате соответствующих переходов согласно рис. 9.18.

Если же электрон переходит из гранулы в эмиттер, то в результате ионизации n -го избыточного электрона гранулы и прилипания его к эмиттеру имеем

$$\overleftarrow{\varepsilon^e} = \varepsilon_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n - 1/2) - e\eta^+ V. \quad (9.52)$$

Аналогично для переходов гранула–коллектор и коллектор–гранула:

$$\overrightarrow{\varepsilon^c} = \varepsilon_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n - 1/2) + e(1 - \eta^+) V, \quad (9.53)$$

$$\overleftarrow{\varepsilon^c} = \varepsilon_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n + 1/2) + e(1 - \eta^+) V, \quad (9.54)$$

соответственно.

Независимо от величины n соблюдаются соотношения

$$\overrightarrow{\varepsilon^e} - \overleftarrow{\varepsilon^e} = \tilde{E}_C = \overleftarrow{\varepsilon^c} - \overrightarrow{\varepsilon^c},$$

которые и подтверждают наличие циклов ионизации и прилипания по аналогии с известным соотношением $IP - EA = \tilde{E}_C$ для кластеров [317]. Выражения (9.51) – (9.54) отражают золотое правило переходов⁹.

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

$$\Gamma(\varepsilon^{e,c}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m |T_{mp}(\varepsilon^{e,c})|^2,$$

которые зависят от геометрии переходов, напряжения V и его фракции η . Их вычисление в общем случае является далеко нетривиальной задачей [705]. Будем считать, что они малы [20], а температура является не слишком низкой, то есть

$$k_B T > \hbar(\Gamma^e + \Gamma^c) \ll \min\{\Delta\varepsilon_p, \tilde{E}_C\}. \quad (9.55)$$

Если условия (9.55) выполняются, динамика туннелирования описывается управляющим уравнением.

По аналогии с теорией [674] введем парциальные (с электродов) скорости туннелирования на гранулу:

$$\vec{w}_n^e = 2 \sum_p \Gamma(\vec{\varepsilon}^e) f(\vec{\varepsilon}^e + W_V^e) [1 - f(\vec{\varepsilon}^e - \vec{\mu}_C^e)], \quad (9.56)$$

$$\overleftarrow{w}_n^c = 2 \sum_p \Gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^c) f(\overleftarrow{\varepsilon}^c + W_V^c) [1 - f(\overleftarrow{\varepsilon}^c - \overleftarrow{\mu}_C^c)] \quad (9.57)$$

⁹Проблема малых вероятностей переходов особо остро проявилась в области квантовых компьютеров, которые вообще могут работать только при слабой декогерентизации. Как выяснилось, использование золотого правила Ферми при рассмотрении декогеренции в таких системах может привести к совершенно неверным результатам. В работах [713, 714] подвергнуто сомнению золотое правило Ферми, определяющее вероятности оптических переходов. В [713] утверждается, что на малых отрезках времени система сохраняет корреляцию, то есть память, с течением времени корреляция пропадает, тогда и возникает δ -функция, описывающая необратимые переходы. Согласно результатам [714] 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 [713, 714] к расчету процессов декогеренции зарядового кубита в фононном резервуаре.

и с гранулы на электроды:

$$\overleftarrow{w}_n^e = 2 \sum_p \Gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^e) [1 - f(\overleftarrow{\varepsilon}^e + W_V^e)] f(\overleftarrow{\varepsilon}^e - \overleftarrow{\mu}_C^e), \quad (9.58)$$

$$\overrightarrow{w}_n^c = 2 \sum_p \Gamma(\overrightarrow{\varepsilon}^c) [1 - f(\overrightarrow{\varepsilon}^c + W_V^c)] f(\overrightarrow{\varepsilon}^c - \overrightarrow{\mu}_C^c), \quad (9.59)$$

где множитель 2 обусловлен спиновым вырождением уровней в электродах. С учетом приложенного напряжения (и электрической зарядки гранулы) спектры (см. (9.51) – (9.54)) автоматически сдвигаются в распределениях (9.34) и (9.36) для коллектора и для гранулы; соответственно сдвигаются и химические потенциалы:

$$W_V^e \equiv W_0^e, \quad \overleftrightarrow{\mu}_C^e = \mu - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \mp 1/2) - e\eta^+ V,$$

$$\overleftrightarrow{\mu}_C^c = \mu - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \pm 1/2) + e(1 - \eta^+) V, \quad W_V^c = W_0^c + eV.$$

В первом приближении теории возмущения [317] (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, то есть 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 (9.56) – (9.59) будут ненулевыми для

$$\overrightarrow{\mu}_C^e \leq \overrightarrow{\varepsilon}^e \leq -W_V^e \leq \overleftarrow{\varepsilon}^e \leq \overleftarrow{\mu}_C^e, \quad \overleftarrow{\mu}_C^c \leq \overleftarrow{\varepsilon}^c \leq -W_V^c \leq \overrightarrow{\varepsilon}^c \leq \overrightarrow{\mu}_C^c.$$

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 [715] или управляющего уравнения (master equation) [671, 716]

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_n}{\partial t} = & w_{n+1}^{\text{out}} P_{n+1} + w_{n-1}^{\text{in}} P_{n-1} - (w_n^{\text{in}} + w_n^{\text{out}}) P_n \equiv \\ & \frac{1}{-e} \left(\overrightarrow{I_{n+1}^e} + \overleftarrow{I_{n+1}^c} \right) P_{n+1} + \frac{1}{-e} \left(\overleftarrow{I_{n-1}^e} + \overrightarrow{I_{n-1}^c} \right) P_{n-1} - \\ & \frac{1}{-e} \left(\overrightarrow{I_n^e} + \overleftarrow{I_n^e} - \overrightarrow{I_n^c} - \overleftarrow{I_n^c} \right) P_n, \quad (9.60) \end{aligned}$$

где $\overrightarrow{I^e}$ и $\overleftarrow{I^c}$ – значения силы тока 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

$$P_{n+1} = P_n \frac{w_n^{\text{in}}}{w_{n+1}^{\text{out}}}. \quad (9.61)$$

Сила постоянного тока, текущего через квантовую гранулу (с ограничением на ее неустойчивость (9.49)), определяется как

$$I = -e \sum_{n_{\min} < 0}^{n_{\max} > 0} P_n \left(\overrightarrow{w_n^e} - \overleftarrow{w_n^e} \right) = -e \sum_{n_{\min} < 0}^{n_{\max} > 0} P_n \left(\overrightarrow{w_n^c} - \overleftarrow{w_n^c} \right). \quad (9.62)$$

Рассмотрим экзотический случай “сильного квантования” электронного спектра в грануле [674]:

$$\Delta \varepsilon_p \gg \tilde{E}_C.$$

Такой режим гипотетически достигается сильным увеличением емкости кластера (форму кластера необходимо изменить на игло- или дискообразную) при условии сохранения его объема (см., например [317] и эксперименты с плоскими кластерами Au [691] и нанопроволоками CdSe конечной длины [717]). При этом остаточный заряд Q_0 в (9.38), обеспечивающий контактную разность потенциалов, пропорционален емкости и может быть очень большим.

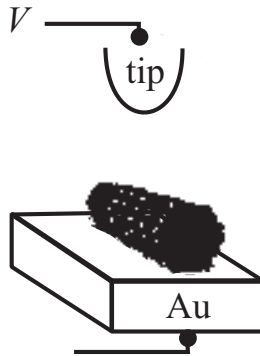


Рис. 9.20. ОЭТ на основе проволочки CdSe [717]

При приложении напряжения на фоне Q_0 поступающие дополнительно электроны не влияют на энергетику кластера.

Тогда в (9.51) – (9.54) членами $\sim \tilde{E}_C$ можно пренебречь и стрелки для одночастичных энергий ставить нет необходимости:

$$\varepsilon^e = \varepsilon_p - e\delta\phi - e\eta^+V, \quad \varepsilon^c = \varepsilon_p - e\delta\phi + e(1 - \eta^+)V.$$

В этом случае при низких температурах $k_B T \ll \{\Delta\varepsilon_p, \tilde{E}_C\}$ теоретическая вольтамперная характеристика представляет собой квантовую лестницу и является ступенчатой. На самом же деле такой режим не удастся достигнуть даже на цепочке атомов [317]. 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 (9.51) – (9.54) и (9.36), найдем разности

$$\vec{w}_n^e - \overleftarrow{w}_n^e = \Gamma^e \left[2 \sum_p f(\varepsilon^e + W_0^e) - N \right], \quad (9.63)$$

$$\vec{w}_n^c - \overleftarrow{w}_n^c = \Gamma^c \left[N - 2 \sum_p f(\varepsilon^c + W_V^c) \right], \quad (9.64)$$

где $N = N_0 + n_q$.

Подставим эти выражения в (9.62), используя нормировку

$$\sum_n P_n = 1, \quad (9.65)$$

имеем

$$\begin{aligned} \frac{2}{\Gamma^e + \Gamma^c} \sum_n P_n \sum_p [\Gamma^e f(\varepsilon^e + W_0^e) + \Gamma^c f(\varepsilon^c + W_V^c)] = \\ = \sum_n P_n N = N_0 + \langle n_q \rangle. \end{aligned} \quad (9.66)$$

Заменяя N в (9.63) на $N_0 + \langle n_q \rangle$, а затем возвращаясь к (9.62), получим

$$I = I_0 \sum_p [f(\varepsilon^e + W_0^e) - f(\varepsilon^c + W_V^c)], \quad (9.67)$$

где $I_0 = 2e\Gamma^e\Gamma^c/(\Gamma^e + \Gamma^c)$. При $T \rightarrow 0$ выражение (9.67) удобно представить в виде “комбинации” ступенчатых функций:

$$I/I_0 \rightarrow \sum_p [\theta(\xi_p + W_0) - \theta(\zeta_p + W_V^c)], \quad (9.68)$$

где $\theta(x) = \{1, x < 0; 0, x > 0\}$ и введены новые обозначения $\xi_p \equiv \varepsilon_p - e\delta\phi - e\eta^+V$ и $\zeta_p \equiv \varepsilon_p - e\delta\phi + e(1 - \eta^+)V$ 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 (9.51) – (9.54), теперь выглядят:

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\varepsilon}^c &= \varepsilon_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n + 1/2) - e(1 - \eta^-)V, \\ \overrightarrow{\varepsilon}^c &= \varepsilon_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n - 1/2) - e(1 - \eta^-)V, \\ \overleftarrow{\varepsilon}^e &= \varepsilon_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n - 1/2) + e\eta^-V, \\ \overrightarrow{\varepsilon}^e &= \varepsilon_p - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n + 1/2) + e\eta^-V. \end{aligned}$$

Используя также

$$W_V^c \equiv W_0^c, \quad \overleftrightarrow{\mu}_C^c = \mu - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \pm 1/2) - e(1 - \eta^-)V,$$

$$\overset{\leftarrow}{\mu}_C^e = \mu - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \mp 1/2) + e\eta^- V, \quad W_V^e = W_0^e + eV$$

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 (9.68) будет различной на прямой и обратной ветвях, так как отношение туннельных скоростей будет другим. Изменится и выражение (9.47), так как эмиттер и коллектор поменялись местами:

$$\eta^- = \frac{\epsilon_2\epsilon_3(\epsilon_1 d_c/\epsilon_3 + \epsilon_1 L/2\epsilon_2)}{\epsilon_1\epsilon_2 d_c + \epsilon_1\epsilon_3 L + \epsilon_2\epsilon_3 d_e}.$$

Рассматриваемый нами случай: $\eta^- = 1 - \eta^+$.

Для вычисления ВАХ (9.62) необходимо знать вероятности P_n . Их статистическое определение является сложной задачей. В работе [718] 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 известны лишь приблизительно, поэтому выполнение трудоемких расчетов в этих случаях нецелесообразно. Для нахождения P_n можно использовать аналитическую процедуру и рекуррентные соотношения.

Расчет ВАХ [712, 719]. До приложения поля кластер заряжен положительно. На рис. 9.21 приведена размерная зависимость заряда $Q_0(N_0)$ (9.38) 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 [317], поэтому дополнительная зарядка кластера по сравнению с Q_0 может привести к кулоновской блокаде или “взрыву” кластера.

Из предыдущего анализа несложно сделать вывод, что при повышении разности потенциалов на прямой ветке токовой щели ВАХ происходит:

- 1) возвращение электронного заряда на кластер, так что он “в среднем” является нейтральным в случае, 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

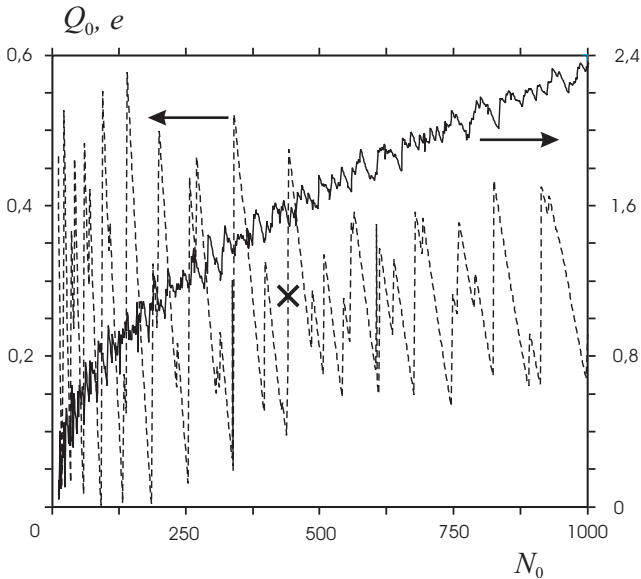


Рис. 9.21. Размерная зависимость “остаточного” заряда Q_0 (9.38) для кластеров различной формы: сферы (пунктирная линия); диски (сплошная линия) [712, 719]. В качестве примера помечено (\times) Q_0 структуры на сферической магической грануле Au_{439}

$\eta \leq 1$ и $G_1 \ll G_2$.

Дальше вступает в действие первое из неравенств в (9.33). Если $\tilde{E}_C < \Delta\varepsilon_p$, то размер щели от кулоновской блокады должен слабо зависеть и определяться только решением (9.68). Оба слагаемых в (9.68) являются конкурирующими. Особенно эта конкуренция заметна для магических кластеров вследствие положения химического потенциала электронов гранулы.

Задавая η , $\beta = \Gamma^e/\Gamma^c$ и используя рекуррентные соотношения (9.61), можно вычислить приведенный ток $\tilde{I} \equiv I/(eP_0\Gamma^e)$ для любой кластерной структуры по общей формуле (9.62). Мы не используем отдельно вычисления пороговых напряжений, в наших расчетах они находятся автоматически.

На рис. 9.22 представлена рассчитанная ВАХ структуры на сферическом кластере: $\text{Au}/\text{Au}_{N=40}/\text{Au}$. Для удобства анализа приведены также зависимости вероятностей $\tilde{P}_n(V) \equiv P_n/P_0$ и $\Delta\omega_n = \overrightarrow{w}_n^e - \overleftarrow{w}_n^e$ от напряжения. Химпотенциал электронов магического

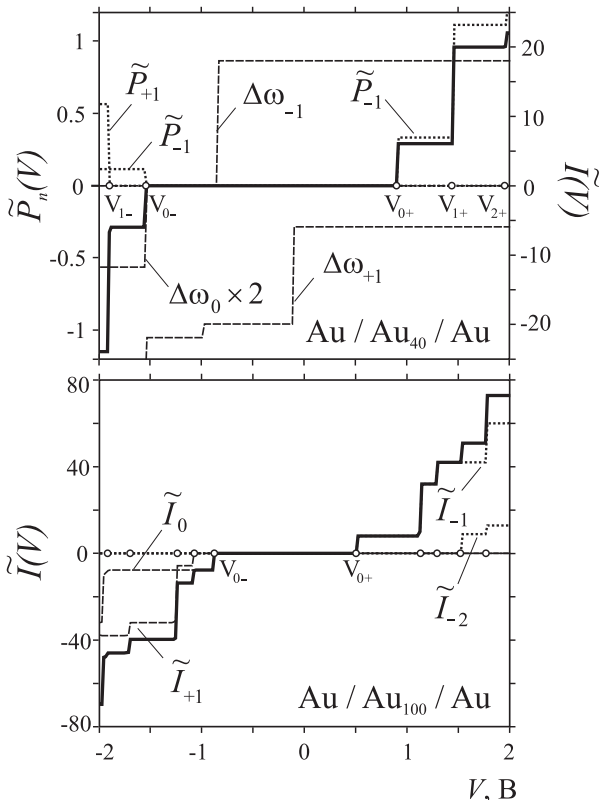


Рис. 9.22. Расчетные зависимости тока $\tilde{I}(V)$ (сплошные линии) и его различных компонент в (9.62) для структур на сферических кластерах; $\beta = 1$, $\eta^+ = 0, 1$, $T = 30$ К [712, 719]. $\Delta\omega_n(V)$ приведена в единицах Γ^e

кластера Au_{40} не совпадает с реальным уровнем. Таким образом, при нулевом напряжении после выравнивания химических потенциалов кластера и электродов верхний занятый уровень ε^{HO} при $T = 0$ лежит ниже химпотенциала электродов. 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 хипотенциалом 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 зарядка приводит к сдвигу спектра либо вверх, либо вниз по шкале энергий в соответствии с (9.51) – (9.53). 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. 9.22 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 (9.62).

Величина щели тока $\Delta V_g = V_{0+} + |V_{0-}|$ во всех случаях определяется значениями $n = 0$ и -1 , а ее границы можно определить как

$$|V_{0\pm}| = \frac{\tilde{E}_C/2 + \Delta\varepsilon}{(2 - \eta^\pm)},$$

где $\Delta\varepsilon = \{\mu_p - \varepsilon^{\text{LU}} \text{ и } 0\}$ 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. 9.23 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 величины параметра β , который, в свою очередь, не влияет на пороговые напряжения, при которых наблюдаются скачки тока. При $\eta^+ = 0,5$ для всех кластеров щели

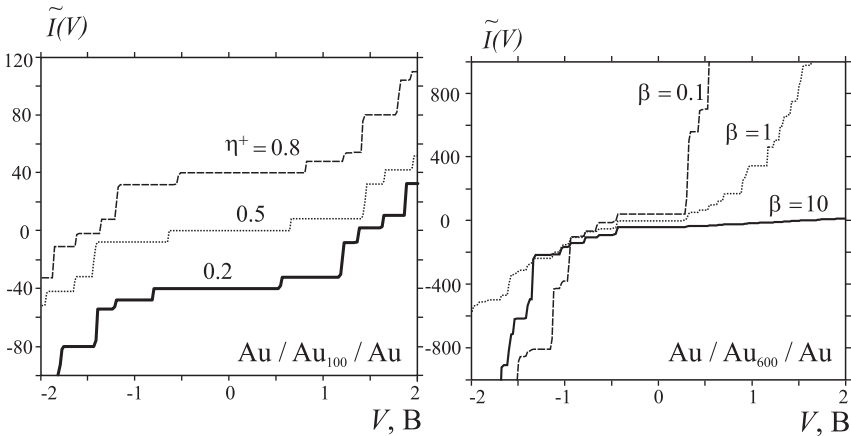


Рис. 9.23. Расчетная зависимость $\tilde{I}(V)$ при $T = 30$ К для структур на сферических кластерах: Au/Au₁₀₀/Au при $\beta = 1$ и $\eta^+ = 0, 2, 0, 5, 0, 8$; Au/Au₆₀₀/Au при $\eta^+ = 0, 2$ и $\beta = 0, 1, 1, 10$ [712, 719]. Для наглядности кривые слегка сдвинуты по вертикали

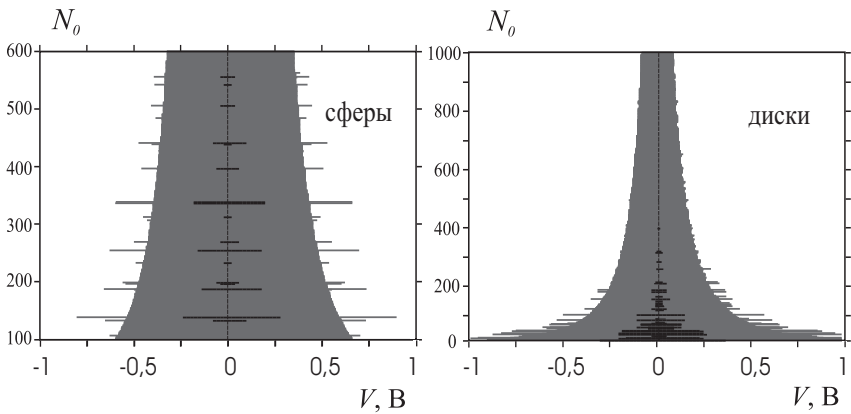


Рис. 9.24. Рассчитанная по (9.62) щель тока при $\beta = 10$ и $\eta^+ = 0, 6$ для транзисторов на сферах и дисках. В центре сплошными линиями выделен расчет по (9.67) для случая “сильного квантования” [712, 719]

тока симметричны относительно $V = 0$.

На рис. 9.24 представлены, рассчитанные по (9.62) зависимости $\Delta V_g(N, V)$ для сферических и дискообразных кластеров при

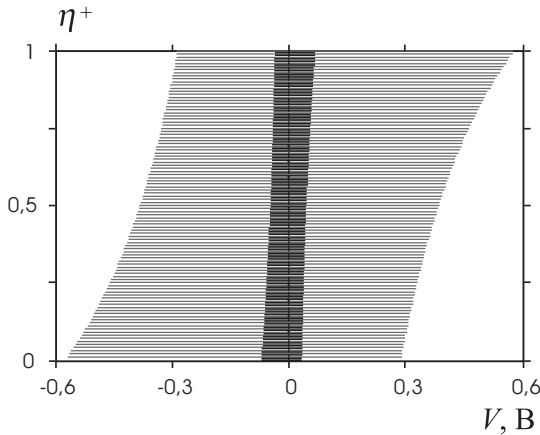


Рис. 9.25. Рассчитанная по (9.62) и (9.67) зависимость щели тока от η^+ при $\beta = 10$ для транзисторов на дисках [712, 719]

постоянных η и β . Наибольшие величины ΔV_g соответствуют магическим числам, для которых $\Delta\varepsilon \neq 0$. Сплошными линиями обозначены щели, рассчитанные по (9.67) 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 верхним незанятым уровнем $-\varepsilon^{LU}$ 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. 9.25 изображена зависимость щели тока от η структуры на магическом дискообразном кластере, рассчитанная по (9.62) и (9.67). Вычисления демонстрируют *слегка* (примерно в 15%) немонотонную зависимость $\Delta V_g(\eta^+)$. В экспериментах [691, 692] величина 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) [695, 696], проявляя немонотонную зависимость от Γ^c . Это означает, что в реальности мы имеем дело с промежуточным случаем, т.е. между “предельными” вычислениями по (9.62) и (9.67) на рис. 9.25. Сильную температурную зависимость токовой щели в рамках данной модели объяснить не удастся.

Обсудим другие особенности туннельной конструкции, которые делают неоднозначным 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 [83]. 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.

По косвенным экспериментальным измерениям [277] работа выхода уменьшается с ростом ϵ . Вычисления [611] 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 величины электростатического дипольного барьера, вклад которого в работу выхода системы золото–вакуум составляет до 30% [83]. 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 положение дна потенциальной ямы. На энергетическую диаграмму структуры может повлиять и переход металл–диэлектрик кластеров золота [720].

Итак, следуя работам [712, 719], 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.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Храпак А. Г., Якубов И. Т. Электроны в плотных газах и плазме.–Москва: Наука, 1981.– 282 с.
- 2 Ando T., Fowler A. B., Stern F. – Rev. Mod. Phys., 1982, **54**, p. 437.
- 3 Смирнов Б. М. Кластерные ионы.–Москва: Наука, 1983.–150 с.
- 4 Непийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц.– Киев: Наукова Думка, 1985.– 247 с.
- 5 Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы.– Москва: Наука, 1986.– 367с.
- 6 Halperin W. P.– Rev. Mod. Phys, 1986, **58**, p. 533.
- 7 Губин С. П. Химия кластеров.–Москва: Наука, 1987.– 292 с.
- 8 Люксютов И. Ф., Наумовец А. Г., Покровский В. Л. Двумерные кристаллы.– Киев: Наукова Думка, 1988.– 220 с. (Lyukshutov I. F., Naumovets A. G., Pokrovsky V. L., Two-dimensional crystals, Boston: Academic Press, 1992).
- 9 Погосов В.В. – Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.–Москва: Теплофизический Центр, ИВТАН, 1989, 5(79), с. 4–75.
- 10 Нагаев Э. Л. – УФН, 1992, **162**, с. 49.; Phys. Rep., 1992, **222**, p. 201.
- 11 de Heer W. A. – Rev. Mod. Phys., 1993, **65**, p. 611.
- 12 Brack M. – Ibidem, p. 677.
- 13 Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении.– Москва: Наука, 1994.–383с.
- 14 Kreibitz U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters.– Berlin: Springer, 1995, 355 p.
- 15 Likharev K. K.– Proc. IEEE, 1999, **87**, p. 606.

- 16 Венгер Е. Ф., Гончаренко А. В., Дмитрук М. Л. Оптика малых частиц и дисперсных сред.– Киев: Наукова думка, 1999, 348 с.
- 17 *Harrison P. Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics.*– Wiley: Chichester, 1999.– 377 p.
- 18 *Smirnov B. M. Clusters and Small Particles.*– New York: Springer, 2000.– 302 p.
- 19 *Fedorovich R. D. Naumovets A. G., Tomchuk P. M.* – Phys. Rep., 2000, **328**, p. 73.
- 20 *von Delft J., Ralph D. C.*– Ibidem, 2001, **345**, p. 61.
- 21 Шпак А.П., Куницький Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Т.1.– Киев: Академперіодика, 2001.–588 с.
- 22 Шпак А.П., Куницький Ю.А., Лысов В.И. Кластерные и наноструктурные материалы. Т.2.– Киев: Академперіодика, 2002.–540 с.
- 23 Сидоренко С.И., Беке Д.Л., Кикенеші А.А. Материаловедение наноструктур.– Киев: Наукова Думка, 2002.– 328 с.
- 24 Андриевский Р.А. – Успехи хим., 2002, **71**, с.967.
- 25 Валиев К. А., Кокин А. А. Квантовые компьютеры: надежды и реальность.– Москва–Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2002.– 319 с.
- 26 Лазно В. Д. Кластеры в физике, химии, биологии.– Москва–Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2002.– 252 с.
- 27 Имри Й. Введение в мезоскопическую физику.– Москва: Физматлит, 2002.– 304 с.
- 28 *Reimann S. M., Manninen M.* – Rev. Mod. Phys., 2002, **74**, p. 1283.
- 29 Огенко В.М., Лысюк Л.С., Волков С.В., Шпак А.П. Наносистемы, наноматеріали, нанотехнології, 2003.–1.– №1.– с.157.
- 30 Ткач М. Квазічастинки у наногетеросистемах. Квантові точки та дрони.– Чернівці: ЧНУ, 2003, 311 с.
- 31 *Tomchuk P.M.*– Металлофиз. новейшие технол., 2003, **25**, с.1233.
- 32 Блонский И.В. Наносистемы, наноматеріали, нанотехнології, 2003.–1.–№2.–с.383.
- 33 Новиков Н.В., Лысенко О.Г., Шаповалов С.В. Ibidem, 2003.– 1.–№1.–с. 157.
- 34 Шпак А.П., Куницький Ю.А., Захаренко М.І., Волощенко А.С. Магнетизм аморфних та нанокристалічних систем. – Киев: Академперіодика, 2003.– 207 с.

- 35 *Di Ventura M., Evoy S., Heflin R.* Introduction to Nanoscale Science and Technology.– Kluwer Academic, 2004.– 377 p.
- 36 *Golubovic D. S., Pogosov W. V., Morelle M., Moshchalkov V. V.* – Phys. Rev. Lett., 2004, **92**, id. 177904.
- 37 *Фортвов В. Е., Храпак А. Г., Якубов И. Т.* Физика неидеальной плазмы. – Москва: Наука, 2004.– 457 с.
- 38 *Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Крышталъ А. П., Ларин В. И., Сухов В. Н., Богатыренко С. И.* Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках.– Харьков: ХНУ, 2004.– 275 с.
- 39 *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. – Москва: Техносфера, 2004.–328с
- 40 *Карнаухов И.Н., Коломыцев, Шпак А.П.* Наноситеми, наноматериали, нанотехнології, 2004.–2.–№3.–с. 751.
- 41 *Нищенко М.М., Лихторович С.П.* Ibidem – с. 983.
- 42 *Погосов В. В., Храпак А. Г.* Введение в физику зарядовых и размерных эффектов: поверхность, кластеры, низкоразмерные системы. – Москва: Физматлит, 2005. – 334 с.
- 43 *Last I., Jortner J.* – Phys. Rev., 2001, **A64**, id. 063201.
- 44 *Иванов В. К., Ипатов А. Н., Харченко В. А.*– ЖЭТФ, 1996, **109**, с. 902.
- 45 Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. – Москва: Мир, 1987.– 400 с.
- 46 *Кацнельсон А. А., Степанюк В.С., Фарберович О. Ф., Сас А.* Электронная теория конденсированных сред.– Москва: МГУ, 1990.– 277 с.
- 47 *Киржнищ Д. А., Лозовик Ю. Е., Шпатаковская Г. В.* – УФН, 1975, **117**, с. 3.
- 48 *Ashcroft N. W., Langreth D. C.* – Phys. Rev., 1967, **155**, p.682
- 49 *Hasegawa M., Watabe M.* – J. Phys. Soc. Jap., 1972, **32**, p. 14.
- 50 *Бровман Е. Г., Каган Ю. М.* – УФН, 1974, **112**, с. 369.
- 51 *Ashcroft N. W., Stroud D.* – Sol. St. Phys., 1978, **33**, p. 1.
- 52 *Коваленко Н. П., Красный Ю. П., Тригер С. А.* Статистическая теория жидких металлов.–Москва: Наука,1990.–204 с.
- 53 *Hohenberg P., Kohn W.* – Phys. Rev., 1964, **136**, p. B864.
- 54 *Osaka Y.* – J. Phys. Soc. Jap., 1974, **36**, p. 376.
- 55 *Mermin N. D.* – Phys. Rev., 1965, **137**, p. A1441.
- 56 *Dirac P. A. M.* – Proc. Camb. Phil. Soc., 1930, **26**, p. 376.
- 57 *Wigner E. P., Seitz F.* – Phys. Rev., 1933, **43**, p. 804.
- 58 *Пайнс Д.* Элементарные возбуждения в твердых телах. – Москва: Мир, 1965. –382 с.
- 59 *Горобченко В. Д., Максимов Е. Г.* – УФН, 1980, **130**, с. 65.
- 60 *Weizsäcker C.* – Z. Phys., 1935, **96**, p. 431.

- 61 *Киржниц Д. А.* – ЖЭТФ, 1957, **32**, с. 115.
- 62 *Hodges C. H.* – Can. J. Phys., 1973, **51**, p. 1428.
- 63 *Bartel J., Brack M., Durand M.* – Nucl. Phys., 1985, **A445**, p. 263.
- 64 *Polischuk A. Ya.* – Sol. St. Commun, 1987, **61**, p. 193.
- 65 *Geldart D. J. W., Sommer E.* – Phys. Rev., 1985, **B32**, p. 7694.
- 66 *Duhlap E., Geldart D. J. W.* – Can. J. Phys., 1994, **72**, p. 1.
- 67 *Perdew J. P.* – Physica, 1991, **B172**, p. 1.
- 68 *Perdew J. P., Chevary J. F., Vosko S. U., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. R., Fiolhais C.* – Phys. Rev., 1994, **B46**, p. 6671.
- 69 *Perdew J. P., Burke K., Wang Y.* – Phys. Rev., 1996, **B54**, p. 16533.
- 70 *Kohn W., Sham L. J.* – Phys. Rev., 1965, **A140**, p. 1133.
- 71 *Lang N. D., Kohn W.* – Phys. Rev., 1971, **B3**, p. 1215; 1973, **B8**, p.6010.
- 72 *Yan Z., Perdew J. P., Korhonen T., Ziesche P.* – Phys. Rev., 1997, **A55**, p. 4601.
- 73 *Perdew J. P., Tran H. Q., Smith E. D.* – Phys. Rev., 1990, **B42**, p. 11627.
- 74 *Perdew J. P.* – Prog. Surf. Sci., 1995, **48**, p. 245.
- 75 *Лось В.Ф., Ренецкий С.П.* Методы теории неупорядоченных систем: электронные свойства сплавов.– Киев: Наукова Думка, 1995.– 175с.
- 76 *Shuttleworth R.* – Proc. Phys. Soc., 1950, **A63**, p. 444.
- 77 *Cammarata R. C.* – Prog. Surf. Sci., 1994, **46**, p. 1.
- 78 *Smith I. R.* – Phys. Rev., 1968, **181**, p. 522.
- 79 *Фоменко В. С.* Эмиссионные свойства химических элементов и их соединений.– Киев: Наукова думка, 1980.– 339 с.
- 80 *Шпильрайн Э. Э., Якимович К. А., Тоцкий Е. Е., Тилпорт Д. Л., Фомин В. А.* (1970) Теплофизические свойства щелочных металлов.– Москва: Издательство стандартов.– 487 с.
- 81 *Allen J. W., Rice S. A.* – J. Chem. Phys., 1979, **67**, p. 5105.
- 82 *Pogosov V. V., Kurbatsky V. P.* – ЖЭТФ, 2001, **119**, с. 350.
- 83 *Pogosov V. V., Shtepa O. M.* – УФЖ, 2002, **47**, с. 1065.
- 84 *Pogosov V. V., Shtepa O. M.* – Металлоф. новейшие технол., 2002, **24**, с. 1651.
- 85 *Fiolhais C., Perdew J. P.* – Phys. Rev., 1992, **B45**, p. 6207.
- 86 *Skriver H. L., Rosengard N. M.* – Ibidem, **B46**, p. 7157.
- 87 *Budd H., Vannimenus I.* – Phys. Rev. Lett., 1973, **31**, p. 1218.
- 88 *Lehmann D., Ziesche P.* – Sol. St. Commun., 1985, **56**, p. 847.
- 89 *Ekardt W., Kunh J., Lehmann D., Ziesche P.* – Sol. St. Commun., 1987, **64**, p. 1371.

- 90 *Pogosov B. B.* – ФТТ, 1988, **30**, с. 2310.
- 91 *Pogosov B. B.* – Поверхность, 1989, № 6, с. 7.
- 92 *Pogosov V. V.* – Sol. St. Commun., 1990, **75**, p. 469.
- 93 *Ziesche P., Perdew J.P., Fiolhais C.* – Phys. Rev., 1994, **B49**, p. 7916.
- 94 *Cini M.* – J. Catal., 1975, **37**, p. 187.
- 95 *Martins J. L., Car R., Buttet J.* – Surf. Sci., 1981, **106**, p. 265.
- 96 *Snider D. R., Sorbello R. S.* – Sol. St. Commun., 1983, **47**, p. 845.
- 97 *Ekardt W.* – Phys. Rev., 1984, **B29**, p. 1558.
- 98 *Нагаев Э. Л.* – ФТТ, 1983, **25**, с. 1439.
- 99 *Fisher M. P. A., Wortis M.* – Phys. Rev., 1984, **B29**, p. 6252.
- 100 *Boustani I., Pewestof W., Funtucci P., Bonacic-Kontecky V., Kontecky J.* – Phys. Rev., 1987, **35**, p. 9437.
- 101 *Montano P. A., Shenoy G. K., Alp E. E., Schulze W., Urban J.* – Phys. Rev. Lett., 1986, **56**, p. 2076.
- 102 *Mananes A., Alonso J. A., Lammers U., Borstel G.* – Phys. Rev., 1991, **B44**, p. 7273.
- 103 *Glossman M. D., Iniguez M. P., Alonso J. A.* – Z. Phys., 1992, **D22**, p. 541.
- 104 *Montano P. A., Purdum H., Shenoy G. K., Morrison T. I., Schulze W.* – Surf. Sci., 1985, **156**, p. 228.
- 105 *Montano P. A., Schulze W., Tesche B., Shenoy G. K., Morrison T. I.* – Phys. Rev., 1984, **B30**, p. 672.
- 106 *Makov G., Nitzan A.* – Phys. Rev., 1993, **B47**, p. 2301.
- 107 *Ziesche P., Puska M. J., Korhonen T., Nieminen R. M.* – J. Phys.: Condens. Matter, 1993, **5**, p. 9049.
- 108 *Engel E., Perdew J. P.* – Phys. Rev., 1991, **B43**, p. 1331.
- 109 *Rubio A., Balbas L. C., Alonso J. A.* – Physica B, 1990, **167**, p. 19.
- 110 *Seidl M., Meiwes-Broer K. H., Brack M.* – J. Chem. Phys., 1991, **95**, p. 1295.
- 111 *Jiang P., Jona F., Marcus P. M.* – Phys. Rev., 1987, **B36**, p. 6336.
- 112 *Ishii Y.* – Sol. St. Commun., 1987, **61**, p. 227.
- 113 *Григорьева Л. К., Лидоренко Н. С., Нагаев Э. Л., Чижик С. П.* – ФТТ, 1987, **29**, с. 1517.
- 114 *Горчаков В. И., Нагаев Э. Л.* – ЖЭТФ, 1991, **99**, с. 1518.
- 115 *Glossman M. D., Alonso J. A., Iniguez M. P.* – Phys. Rev., 1993, **B47**, p. 4747.
- 116 *Makov G., Nitzan A.* – J. Chem. Phys., 1991, **95**, p. 9024.
- 117 *Brack M.* – Sci. Amer., 1997, **277**, p. 30.

- 118 *Perdew J. P., Brajczewska M., Fiolhais C.* – Sol. St. Commun., 1993, **88**, p. 795.
- 119 *Snider D. R., Sorbello R. S.* – Phys. Rev., 1983, **B28**, p. 5702.
- 120 *Куркина Л. И.* – ФТТ, 2001, **43**, с. 759.
- 121 *Kreibig U., Genzel L.* – Surf. Sci., 1985, **156**, p. 678.
- 122 *Christensen O .B.* – Phys. Rev., 1994, **B50**, p. 349.
- 123 *Meier P., Brack M., Creagh S. C.* – Z. Phys., 1997, **D41**, p.281.
- 124 *Kurkina L.I., Farberovich O.V.* – Sol. St. Commun., 1996, **98**, p. 469; ФТТ, 1996, **38**, с. 1416.
- 125 *Bréchnignac C., Cahuzac Ph., Kebaili N., Leygnier J., Sarfati –* Phys. Rev. Lett., 1992, **68**, p. 3916.
- 126 *Bréchnignac C., Cahuzac Ph., Leygnier J., Sarfati A.* – Ibidem, 1993, **70**, p. 2036.
- 127 *Lushnikov A. A., Maksimenko V. V., Simonov A. J.* In Electro-magnetic Surface Modes / ed. A.D. Boardman. – New - York: Wiley, 1982.
- 128 *Seidl M., Perdew J. P.* – Phys. Rev., 1994, **B50**, p. 5744.
- 129 *Likalter A. A.* – Phys. Rev., 1996, **53**, p. 4386.
- 130 *Смирнов Б. М.* – УФН, 1994, **164**, с. 665.
- 131 *Wong K., Vongehr S., Kresin V. V.* – Phys. Rev., 2003, **B67**, 035406.
- 132 *Kappes M. M., Schär M., Radi P., Schumacher E.* – J. Chem. Phys., 1986, **84**, p. 1863.
- 133 *Mahan G. D., Schaich W. L.* – Phys. Rev., 1974, **B10**, p. 2647.
- 134 *Iakubov I. T., Khrapak A. G., Podlubny L. I., Pogosov V. V.* – Sol. St. Commun., 1985, **53**, p. 427.
- 135 *Pogosov V. V.* – Ibidem, 1992, **81**, p. 129.
- 136 *Kiejna A., Ziesche P., Kashner R.* – Phys. Rev., 1993, **B48**, p. 4811.
- 137 *Pogosov V.* – Vacuum, 1995, **46**, p. 455.
- 138 *Iakubov I. T., Pogosov V.* – Physica, 1995, **A214**, p. 287.
- 139 *Погосов В. В., Якубов И. Т.* – ФТТ, 1995, **37**, с.1369.
- 140 *Alonso J. A., March N. M.* – Surf. Sci., 1985, **160**, с. 509.
- 141 *Погосов В. В., Подлубный Л. И., Храпак А. Г., Якубов И. Т.* – Поверхность, 1986, № 8, с. 115.
- 142 *Utreras-Diaz C. A.* – Phys. Rev., 1987, **B36**, p. 1785.
- 143 *Smith J. R.* – J. Am. Inst. Aer. Astr., 1965, **3**, p. 648.
- 144 *Wood D. M.* – Phys. Rev., 1981, **46**, p. 749.
- 145 *Mewies-Broer K. H.* – Hyperfine Interactions, 1994, **89**, p. 263.
- 146 *Koortmans T. C.* – Physica, 1933, **1**, p. 104.
- 147 *Perdew J. P.* – Phys. Rev., 1988, **B37**, p. 6175.
- 148 *Perdew J. P., Levy M.* – Phys. Rev., 1997, **B56**, p. 16021.

- 149 *Ziesche P.* (1995) In *Density Functional Theory* / eds. E. K. U. Gross, R. H. Dreizler. – New York: Plenum, p. 559.
- 150 *Kappes M. M., Radi P., Schär M., Schumacher E.* – *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **119**, p. 11.
- 151 *Walstedt R. E., Bell R. F.* – *Phys. Rev.*, 1986, **A33**, p. 2830.
- 152 *Schrivver K. E., Persson J. L., Honea E. C., Whetten R.L.* – *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **64**, p. 2539.
- 153 *Positrons in solids* / ed. P. Hautojärvi. – Berlin, Heidelberg, N.Y.: Springer-Verlag, 1979. – 195 p.
- 154 *Puska M. J., Nieminen R. M.* – *Rev. Mod. Phys.*, 1994, **66**, p. 841.
- 155 *Positron Annihilation (Material Science Forum)* / Eds. Zs. Kajcsos, Cs. Szeles. – Aedermannsdorf - Switzelend: Trans Tech Publications, 1995.
- 156 *Трусов Л. И.* – *ФТТ*, 1987, **29**, с. 2061.
- 157 *Schultz P. J., Lynn K. G.* – *Rev. Mod. Phys.*, 1988, **60**, p. 3.
- 158 *Гольтязев О. М., Осадчийев В. М.* – *ФТТ*, 1984, **26**, с. 1801.
- 159 *Mc Mullen T., Stott M. J.* – *Phys. Rev.*, 1990, **B42**, p. 1910.
- 160 *Jensen K. O., Walker A. B.* – *J. Phys.: Cond. Matter*, 1992, **4**, p. 1973.
- 161 *Seeger A., Banhart F.* – *Phys. Stat. Sol.*, 1987, **a102**, p. 171.
- 162 *Валиев К. А., Гольданский В. И., Новиков Ю. А., Раков А.В., Филимонов М. К., Шантарович В. П.* – *Письма в ЖЭТФ*, 1987, **45**, с. 296.
- 163 *Новиков Ю. А., Пендюрин В. А., Раков Ф. В., Шантарович В. П.* – *Поверхность*, 1990, № 3, с. 110.
- 164 *Nielsen B., Lynn K. G., Chen Y.-C.* – *Phys. Rev. Lett*, 1986, **57**, p. 1789.
- 165 *Погосов В. В., Якубов И. Т.* – *ФТТ*, 1994, **36**, с. 2343.
- 166 *Iakubov I. T., Pogosov V. V.* – in [155], **105–110**, Pt.1, p. 169.
- 167 *Fischer D. A., Lynn K. G., Gidley D. W.* – *Phys. Rev.*, 1986, **B33**, p. 4479.
- 168 *Jibaly M., Kaymen A. R., Chun L., Mehl D. Weiss A.* – in [155], Pt.3, p. 1399.
- 169 *Mills A. P.* In *Positron Solid State Physics* / ed. W. Brandt, A. Dupasquier. – Amsterdam: North-Holland, 1983, p. 432.
- 170 *Huomo H., Vehanen A., Bentzon M. D., Hautojarvi P.* – *Phys. Rev.*, 1987, **B35**, p. 8252.
- 171 *Mills A. P., Pfeiffer Jr. L., Platzman P. M.* – *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **51**, p. 1085.
- 172 *Hodges C. H., Trinkaus H.* – *Sol. St. Commun.*, 1976, **18**, p. 857.
- 173 *Rosenberg I. J., Howell P. H., Flüß M. J.* – *Phys. Rev.*, 1987, **B35**, p. 2083.

- 174 Huttunen P. A., Mäkinen J., Britton D. T., Soininen E., Vehanen A. – Phys. Rev., 1990, **B42**, p. 1560.
- 175 Tong B. Y. – Phys. Rev., 1972, **B5**, p. 1436.
- 176 Hodges C. H., Stott M. J. – Phys. Rev., 1973, **B7**, p. 73.
- 177 Nieminen R. M., Hodges C. H. – Sol. St. Commun., 1976, **18**, p. 1115.
- 178 Fletcher G., Fry J. L., Pattnaik P. C. – Phys. Rev., 1983, **B27**, p. 3987.
- 179 Boev O., Puska M. J., Nieminen R. M. – Phys. Rev., 1987, **B36**, p.7786.
- 180 Орлов А. Н., Трушин Ю. В. Энергии точечных дефектов.– Москва: Энергоатомиздат, 1983.
- 181 Boronski E., Nieminen R. M. – Phys. Rev., 1986, **B34**, p. 3820.
- 182 Howell R. H., Rosenberg I. J., Fluss M.J., Golberg R. E., Loughlin R. B. – Phys. Rev., 1987, **B35**, p. 5303.
- 183 Khanna S. N., Rao B. K., Jena P., Esterling D., Puska M. J. – Phys. Rev., 1988, **B37**, p. 6.
- 184 Погосов В. В. – ФТТ, 1995, **37**, с. 2807.
- 185 Погосов В.В. – Изв. АН, сер. физ., 1996, **60**, с. 91.
- 186 Kiejna A., Pogosov V.,-J. Phys.: Cond. Matter, 1996, **8**, p.4245
- 187 Seidl M., Perdew J. P., Brajczewska M., Fiolhais C. – Phys. Rev., 1997, **B55**, p. 13288; J. Chem. Phys., 1998, **108**, p. 8182.
- 188 Wong K., Tikhonov G., Kresin V, – Phys. Rev., 2002, **B66**, id. 125401.
- 189 Akola J., Rytönen A, Häkkinen H., Manninen M. – Eur. Phys. J., 2000, **D9**, p. 93.
- 190 Schlipper R., Rusche R., von Issendorff B., Haberland H. – Appl. Phys., 2001, **A72**, p. 255.
- 191 Maier M., Hoffmann M. A., von Issendorff B. – New J. Phys., 2003, **5**, p. 3.1.
- 192 Jeschke H. O., Garcia M. E., Bennemann K. H. – Phys. Rev., 1996, **A54**, p. R4601.
- 193 Bonin K. D., Kresin V, Electric–Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters.– World Scientific, 1997.– 272 p.
- 194 Ekardt W. – Phys. Rev., 1985, **B31**, p. 6360.
- 195 Stampfli P., Bennemann K. H. – Phys. Rev., 1989, **A39**, p.1067.
- 196 Gerchikov L. G., Guet C., Ipatov A. N.1 – Phys. Rev., 2002, **A66**, 053202.
- 197 Mie G. – Ann. Phys., 1908, **25**, p. 377.
- 198 Penzar Z., Ekardt W., Rubio A. – Phys. Rev., 1990, **B42**, p. 5040.
- 199 Dam N., Saunders W. A. – Z. Phys., 1991, **D19**, p. 85.

- 200 *Tartaglino U., Zyкова-Timan T., Ercolessi F., Tosatti E.* – J. Mater. Sci, 2005, **40**, – p. 2141–2147.
- 201 *Martin T. P., Näher U., Schaber H., Zimmermann U.* – J. Chem. Phys., 1994, **100**, p. 2322.
- 202 *Кривцов А. М., Морозов Н. Ф.* – ФТТ, 2002, **44**, с. 2158.
- 203 *Магомедов М. Н.* – ФТТ, 2004, **46**, с. 924.
- 204 *Фортвов В. Е., Храпак А. Г., Храпак С. А., Молотков В. И., Петров О. Ф.* – УФН, 2004, **174**, с. 495.
- 205 *Борзяк П. Г., Горбань С. А., Григорьева Л. К., Нагаев Э. Л., Непуйко С. А., Чижик С. П.* – ЖЭТФ, 1990, **97**, с. 623.
- 206 *Sattler K., Mühlbach J., Echt O., Pfau P., Rehnagel E.* – Phys. Rev. Lett., 1981, **42**, p. 160.
- 207 *Saunders W. A.* – Phys. Rev. Lett., 1990, **64**, p. 3046.
- 208 *Saunders W. A., Dam N.* – Z. Phys., 1991, **D20**, p. 111.
- 209 *Katakuse I., Ito H., Ichihara T.* – Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process., 1990, **97**, p.47.
- 210 *Martin T, p., Näher U., Gölich H., Lange T.* – Chem. Phys. Lett., 1992, **196**, p. 113.
- 211 *Bréchignac C., Cahuzac P., Carlier F., de Frutos M., Leygnier J.* – Chem. Phys. Lett., 1990, **64**, p. 2893.
- 212 *Yannopoulos C., Landman U., Herlet A.* – Phys. Rev. Lett., 2001, **86**, p. 2996.
- 213 *Давыдов С. Ю.* – ЖТФ, 1979, **49**, с. 211.
- 214 *Литвинов Е. А., Мулюков Р.Н., Зубаиров Л. Р., Юмагузин Ю. М., Ивченко В. А.* – ЖТФ, 2004, **74**, с. 96.
- 215 *Witteborn F. C., Fairbank W. N.* – Phys. Rev. Lett., 1967, **19**, p. 1049.
- 216 *Коган Ш. М.* – УФН, 1971, **105**, с. 157.
- 217 *Craig P, p.* – Phys. Rev. Lett. 1969, **22**, p. 700.
- 218 *Минц Р. И., Мелехин В. П., Партенский М. Б.* – ФТТ, 1974, **16**, с. 3584.
- 219 *Погосов В. В., Левитин В. В., Лоскутов С. В.* – Письма в ЖТФ, 1990, **16**, с. 14.
- 220 *Левитин В. В., Лоскутов С. В., Погосов В. В.* – ФММ, 1990, № 9, с. 73.
- 221 *Лоскутов С. В., Левитин В. В., Погосов В. В.* – Поверхность, 1992, № 8, с.121.
- 222 *Лоскутов С. В.* – ФММ, 1998, **86**, с. 149.
- 223 *Beams J. W.* – Phys. Rev. Lett., 1969, **21**, p. 1093.
- 224 *Harrison W. A.* – Phys. Rev., 1969, **180**, p.1606.
- 225 *Кулюпин Ю. А., Непуйко С. А.* – ФТТ, 1975, **17**, с. 2747.
- 226 *Levitin V., Loskutov S., Pravda M. I., Serpetzky B. A.* – Sol. St. Commun., 1994, **92**, p. 973.

- 227 Резник А. И., Руденко А. И. – Изв. АН, сер. физ., 1982, **47**, с. 1282.
- 228 Зенгуил Э. Физика поверхности.– Москва: Мир, 1990.
- 229 Пелещак Р. М., Лукьянец Б. А. – Письма в ЖТФ, 1998, **24**, с. 37.
- 230 Levitin V., Loskutov S., Pravda M. I., Serpetsky B. A. – Non-destr. Test. Eval., 2001, **17**, p. 79.
- 231 Li W., Li D.Y. – Phil. Mag., 2004, **84**, p. 3717.
- 232 Li W., Li D.Y. – Phys. Stat. Sol., 2004, **a201**, p. 2005.
- 233 Kiejna A., Wojciechowski K. F. Metal Surface Electron Physics, Pergamon.– Oxford, 1996.
- 234 Bottlomey D. J., Ogino T. – Phys. Rev., 2001, **B63**, id. 165412.
- 235 Sanfeld A., Steinchen A. – Surf. Sci., 2000, **463**, p. 157.
- 236 Гохштейн А. Ю. – Успехи химии, 1975, **44**, с. 1956; Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция.– Москва: Наука, 1976.– 305 с.
- 237 A. Kiejna A., Ziesche P. – Sol. St. Commun., 1993, **88**, p. 143.
- 238 Feibelman P. J. – Phys. Rev., 1994, **50**, p. 1908.
- 239 Perdew J, p., Wang Y., Engel E. – Phys. Rev. Lett., 1991, **66**, p. 508.
- 240 Pogosov V, – Sol. St. Commun., 1994, **89**, p. 1017.
- 241 Langmuir I. – Chem. Rev., 1933, **13**, p. 147.
- 242 Sahni V., Solomatin A. – Adv. Quant. Chem., 1999, **33**, p. 241.
- 243 Shore H. B., Rose J. H. – Phys. Rev., 1999, **B59**, p. 10458.
- 244 Kiejna A., Pogosov V, – Phys. Rev., 2000, **B62**, p. 10445.
- 245 Ashcroft N. W., Mermin N. D. Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- 246 Smoluchowski R. – Phys. Rev., 1941, **60**, p. 661.
- 247 Kiejna A. – Prog. Surf. Sci., 1999, **61**, p. 85.
- 248 Турпизин И. И., Абаренков И, – Phys. Stat. Sol., 1977, **b82**, p. 99.
- 249 Theophilou A. K., Modinos A. – Phys. Rev, **B6**, p. 81.
- 250 Krans J. M., van Ruitenbeek J. M., Fisun V., Yanson I. K., de Jongh L. J. – Nature, 1995, **375**, p. 767.
- 251 Rubio G., Agrait N., Viera S. – Phys. Rev. Lett., 1996, **76**, p. 2302.
- 252 Blom S., Olin H., Costa-Krämer J. L., Garcia N., Jonson M., Serena P. A., Shekhter R. I. – Phys. Rev., 1998, **B57**, p. 8830.
- 253 Zabala N., Puska M. J., Nieminen R. M. – Phys. Rev., 1999, **59**, p. 12652.
- 254 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. Теоретическая физика. Т. II.– Москва: Наука, 1973.– 504 с.
- 255 Ceperley D. M., Alder B. J. – Phys. Rev. Lett., 1980, **45**, p.510.
- 256 Perdew J, p., Zunger A. – Phys. Rev., 1981, **B23**, p. 5048.

- 257 *Pitarke J. M., Equiluz A.G.* – Phys. Rev., 1998, **B57**, p. 6329.
- 258 *Manninen M., Nieminen R., Hautojärvi P., Arponen J.* – Phys. Rev., 1975, **B12**, p. 4012.
- 259 *Auer J., Krotscheck E.* – Comput. Phys. Commun., 1999, **118**, p. 139.
- 260 Таблицы физических величин / Под ред. И. К.Кикоина.– Москва: Атомиздат, 1976.– 1006 с.
- 261 *Tyson W. R., Miller W. A.* – Surf. Sci., 1977, **62**, p. 267.
- 262 *de Boer F.R., Boom R., Mattens W. C. M., Miedema A. R., Niessen A. K.* Cohesion in Metals, Amsterdam: North—Holland, 1988.
- 263 *Michaelson H. B.* – J. Appl. Phys. 1977, **48**, p. 4729.
- 264 *Moore C. E.* Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analysis of Optical Spectra.– Natl. Bur. Stand. (U.S.), Nat. Stand. Ref., No. 34 (U.S., GPO, Washington, D.C.), 1970.
- 265 *Hotop H., Lineberger W. C.* – J. Phys. Chem. Ref., 1985, **14**, p. 731.
- 266 *Needs R. J., Godfrey M. J.* – Phys. Rev., **B42**, p. 10933.
- 267 *Tiller W. A., Ciraci S., Batra I, p.* – Surf. Sci., 1977, **65**, p.173.
- 268 *Needs R. J., Mansfield M.* – J. Phys.: Cond. Matter., 1989, **1**, p. 7555.
- 269 *Linford R. G., Mitchel L. A., Osgood C., Williams M. P.* – Surf. Sci., 1989, **219**, p. 341.
- 270 *Лифшиц И. М., Розенцвейг Л. Н.* – ЖЭТФ, 1946, **16**, с. 967.
- 271 *Дрейзин Ю. А., Дыхне А. М., Лисовская Т. Ю.* – ФТТ, 1989, **31**, p. 244.
- 272 *Dykhne A. M., Kaganova I. M.* – Phys. Rep., 1997, **288**, p. 263.
- 273 *Isichenko M. B.* – Rev. Mod. Phys., 1992, **64**, p. 961.
- 274 *Шпак А.П., Майборода В.П., Куницкий Ю.А., Резо С.Л.* Нанослоистые композиционные материалы и покрытия. – Киев: Академперіодика, 2004.– 164 с.
- 275 *Kitada M.* – <http://lt.px.tsukuba.ac.jp/users/kitada>.
- 276 *Durakiewicz T., Arko A. J., Joyce J. J., Moore D. P., Halas S.* – Surf. Sci., 2001, **478**, p. 72.
- 277 *Модинос А.* Авто-, термо- и вторичная эмиссионная спектроскопия / Под ред. Г.Н. Фурсей.– Москва: Наука, 1990. – 319 с.
- 278 *Фурсей Г. Н.* – СОЖ, 2000, № 6, с. 96.
- 279 *Hirose K., Tsukada M.* – Phys. Rev., 1995, **B51**, p. 5278.
- 280 *Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Смык С.Ю.* Диагностика наносистем. Сканирующая зондовая микроскопия. – Киев:, 2004. – 68 с.

- 281 Пелещак Р. М., Лукиянец Б. А., Зегря Г. Г. – ФТП, 2000, **34**, с. 1223.
- 282 Suzuki S., Bower C., Watanabe Y., Zhou O. – Appl. Phys. Lett., 2000, **76**, p. 4007.
- 283 Елецкий А. В. – УФН, 2002, **172**, с. 401.
- 284 Булашевич К. А., Роткин В. В. – Письма в ЖЭТФ, 2002, **75**, с. 239.
- 285 Näher U., Bjornholm S., Frauendorf S., Garcias F., Guet C. – Phys. Rep., 1997, **285**, p. 245.
- 286 Näher U., Göhlich H., Lange T., Martin T. P. – Phys. Rev. Lett., 1992, **68**, p. 3416.
- 287 Yannouleas C., Landman U., Bréchnignac C., Cahuzac Ph., Concina B., Leygnier J. – Ibidem, 2002, **89**, id. 173403.
- 288 Погосов В. В., Левшукья О. Н. – Поверхность, 2004, №4, с. 48.
- 289 Васютин Е. В., Погосов В. В. – ФТТ, 2004, **46**, с. 1861.
- 290 Pogosov V.V., Kurbatsky V. P., Vasyutin E.V. – Phys. Rev., 2005, **B71**, id. 195410.
- 291 Duft D., Lebius H., Huber B. A., Guet C., Leisner T. – Phys. Rev. Lett., 2002, **89**, id. 084503.
- 292 Батыгин В. В., Топтыгин И. Н. Современная электродинамика. Часть 1. Микроскопическая теория.– Москва–Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2003.– 454 с.
- 293 Hoffmann M. A., Wrigge G., von Issendorff B. – Phys. Rev., 2002, **B66**, id. 041404(R).
- 294 Ivanov V. K. –Radiation Physics and Chemistry, 2004, **70**, p. 345.
- 295 Strutinsky V. M. – Nucl. Phys., 1968, **A122**, p. 1.
- 296 Strutinsky V. M., Magner A.G., Ofengenden S. R., Døssing T. – Z. Phys., 1977, **A283**, p. 269.
- 297 Brack M., Bhaduri R. K. Semiclassical Physics.– Reading: Addison and Wesley, 1997.
- 298 Tomànek D., Mukherjee S., Bennemann K. H. – Phys. Rev., 1983, **B28**, p. 665.
- 299 Mukherjee S., Bennemann K. H. – Surf. Sci., 1985, **156**, p. 580.
- 300 Brechnignac C., Cahuzac P., Carlier F., de Frutos M., Leygnier J. – Chem. Phys. Lett., 1990, **64**, p. 2893.
- 301 Huda M. N., Ray A. K. – Phys. Rev., 2003, **A67**, id. 013201.
- 302 Zettergren H., Schmidt H. T., Cederquist H., Jensen J., Tomita S., Hvelplund P., Lebius H., Huber B. A. – Phys. Rev., 2002, **A66**, id. 032710.
- 303 Nanda K. K., Sahu S. N., Behera S. N. – Phys. Rev., 2002, **A66**, id. 013208.

- 304 *Hervieux P.*—*A.*, *Madjet M. E.*, *Benali H.* – Ibidem, **A65**, id. 023202.
- 305 *Kasperovich V.*, *Tikhonov G.*, *Wong K.*, *Brockhaus P.*, *Kresin V.V.* – Phys. Rev., 1999, **A60**, p. 3071.
- 306 *Chandezon F.*, *Tomita S.*, *Cormier D.*, *Grubling P.*, *Guet C.*, *Lebius H.*, *Pesnelle A.*, *Huber B. A.* – Phys. Rev. Lett., 2001, **87**, id. 153402.
- 307 *Blaise P.*, *Blundell S. A.*, *Guet C.*, *Zope R. R.* – Ibidem, 2001, **87**, id. 063401.
- 308 *Krückeberg S.*, *Dietrich G.*, *Lützenkirchen K.*, *Schweikhard L.*, *Ziegler J.* – Phys. Rev., 1999, **A60**, p. 1251.
- 309 *Bréchnignac C.*, *Cahuzac Ph.*, *Kébaili N.*, *Leygnier J.* – Phys. Rev. Lett., 1988, **81**, p. 4612.
- 310 *Pavloff N.*, *Schmit C.* – Phys. Rev., 1998, **B58**, p. 4942.
- 311 *Fröbrich P.* – J. Phys., 1997, **G23**, p. 1439.
- 312 *Last I.*, *Levy Y.*, *Jortner J.* – PNAS, 2002, **99**, p. 9107.
- 313 *Last I.*, *Schek I.*, *Jortner J.* – J. Chem. Phys., 1997, **107**, p. 6685
- 314 *Hidmi H. I.*, *Gross D. H. E.*, *Jaqaman H. R.* – Eur. Phys. J., 2002, **D20**, p. 87.
- 315 *Last I.*, *Jortner J.* – Phys. Rev., 2000, **A62**, id. 013201.
- 316 *Payami M.* – arXiv:physics/0112022 v1.
- 317 *Курбацкий В. П.*, *Погосов В. В.* – ФТТ, 2004, **46**, с. 526; Vacuum, 2004, **74**, p. 185.
- 318 *Флюгге Э.* Задачи по квантовой механике. Т.1.– Москва: Мир, 1974.– 341 с.
- 319 *Kawabata A.*, *Kubo R.* – J. Soc. Jap., 1966, **21**, p.17.
- 320 *Мигдал А. Б.* (1975) Качественные методы в квантовой теории.– Москва: Наука, 1975.– 256 с.
- 321 *Yannouleas C.*, *Landman U.*, *Herlert A.*, *Schweikhard L.* – Phys. Rev. Lett., 2001, **86**, p.2996.
- 322 *Garron R.* – Ann. Phys., 1965, **10**, 9/10, p. 595.
- 323 *Saunders W. A.* – Phys. Rev. Lett., 1991, **64**, p.3046.
- 324 *Рожанский И. В.*, *Закгейм Д. А.*, *Василевская Т. Н.*, *Гуревич С. А.*– ФТТ, 2001, **43**, с. 892.
- 325 *Новиков В. В.*, *Wojciechowski K. W.* – ФТТ, 2002, **44**, с. 1963.
- 326 *Григорьев Е. И.*, *Воронцов П. С.*, *Завьялов С. А.*, *Чвалун С. Н.* – Письма в ЖТФ, 2002, **28**, с. 15.
- 327 *Коропов А. В.* – ФТТ, 2004, **46**, с. 1460.
- 328 *Баскин Э. М.*, *Энтин М. В.* – Письма в ЖЭТФ, 1999, **70**, с. 510.
- 329 *Васютин Е. В.*, *Погосов В. В.* – Металлофизика и новейшие технологии, 2005, **27**, № 12.

- 330 Белл Дж. Ф. Экспериментальные основы механики твердых тел. Часть I (Малые деформации). – Москва: Наука, 1984. – с. 505 [Bell J. F. (1973) in Encyclopedia of Physics (Chief Ed. S. Flügge), Vol. VIa/1 (Mechanics of Solids I), Ed. C. Truesdell, Springer-Verlag, Berlin].
- 331 Лифшиц И. М. – ЖЭТФ, 1960, **38**, с. 1569.
- 332 Зароченцев Е. В., Орел С. М., Теплов С. В. – ФТТ, 1980, **22**, с. 24.
- 333 Зароченцев Е. В., Орел С. М. – ФММ, 1984, **58**, с. 31.
- 334 Бернал Дж. Д. – Успехи хим., 1961, **60**, №10, с. 1312-1323.
- 335 Чалмерс Б. Теория затвердевания. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.
- 336 Харьков Е. И., Лысов В. И., Федоров В. Е. Физика жидких металлов. – Киев: Вища. Школа, 1979. – 248 с.
- 337 Скороход В.В., Уварова И.В., Рагуля А.В. Физико-химическая кинетика в наноструктурных системах. – Киев: Академперіодика, 2001. – 180 с.
- 338 Усов В.В. Фрактальная природа анизотропии физических свойств деформированных металлических систем с кубической решеткой. – Одесса: ТЭС, 2001. – 130 с.
- 339 Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Самойленко З.А. Самоорганизация структуры в материалах различной природы. – Киев: Академперіодика, 2002. – 167 с.
- 340 Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Коротченко О.О., Смик С.Ю. Квантові низькорозмірні системи. – Киев: Академперіодика, 2003. – 310 с.
- 341 Селищев П.А. Самоорганизация в радиационной физике. – Киев: Аспект-полиграф, 2004. – 240 с.
- 342 Шпак А.П., Коржик В.Н., Куницкий Ю.А., Шматко О.А. Материалы с нано- и квазикристаллической структурой. – Киев, 2004. – 110 с.
- 343 Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Часть II. – Киев:, 2004, – 112 с.
- 344 Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. – Киев: Изд-во АН УССР, 1956. – 568 с.
- 345 Fischer E.W., Bakai A., Patkowski A., Steffen W., Reinhardt L. J. – Non-Cryst. Sol., 2002, **307–310**, с. 584.
- 346 Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – Москва: Наука, 1980. – 188 с.
- 347 Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. – М.: Мир, 1969. – 420 с.

- 348 *Мельвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Т.1.– Москва: ИЛ, 1962.– 1148 с.
- 349 *Шпак А.П., Лисов В.І, Куницкий Ю.А., Цареградська Т.Л.* Термодинаміка металів та сплавів.– Киев: Академперіодика, 2002. –72 с.
- 350 *Майборода В.П., Шпак А.П., Куницкий Ю.А.* Структурные аспекты теории плавления и затвердевания.– Киев: Академперіодика, 2002.– 124 с.
- 351 *Майборода В.П., Шпак А.П., Куницкий Ю.А.* – Успехи физ. мет., 2003, **4**, № 3, с. 123–234.
- 352 *Шпак А. П., Лисенко А. А., Бекенев В. Л., Майборода В.П., Куницкий Ю. А.* – Металлофиз. новейшие технол., 2004, **26**, № 9, с.1207–1214.
- 353 *Шпак А. П., Майборода В. П., Куницкий Ю. А., Рево С. Л., Леонов Д. С., Зухина А. Л., Молчановская Г. М.* – Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології, 2004, **2**, № 2, с. 681 – 687.
- 354 *Стащук В.С., Шпак А.П., Куницкий Ю.А.* – Успехи физики металлов, 2004, **5**, с. 1 – 36.
- 355 *Nakonechna O.I., Kunitsky Yu.A.* – Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології, 2004, **2**, № 5.– p. 1347 – 1355.
- 356 *Alonso J. A., Molina L. M., López M. J., Rubio A., Stott M. J.* – Chem. Phys. Lett., 1998, **289**, p. 451.
- 357 *Reinhard P. G., Suraud E.* – J. Mol. Sci., 2000, **1**, p. 92.
- 358 *Ipatov A., Suraud E., Reinhard P. G.* – Ibidem, 2003, **4**, p. 301.
- 359 *Mon K. K., Stroud D.* – Phys. Rev. Lett., 1980, **45**, p. 817.
- 360 *Ebner C., Saam W. F.* – Phys. Rev., 1975, **B12**, p. 923.
- 361 *Ebner C., Saam W. F., Stroud D.* – Phys. Rev., 1976, **A14**, p. 2264.
- 362 *Wood D. M., Stroud D.* – Phys. Rev., 1983, **B28**, p. 4347.
- 363 *Evans R., Hasegava M.* – J. Phys., 1981, **C1**, p. 5225.
- 364 *Trigger S. A.* – Sol. St. Commun., 1984, **52**, p. 391.
- 365 *Tolman R. C.* – J. Chem. Phys., 1948, **16**, p. 758; 1949, **17**, p. 333.
- 366 *Kirkwood J. G., Buff F. P.* – Ibidem, 1949, **17**, p. 338.
- 367 *Buff F. P., Kirkwood J. G.* – Ibidem, 1950, **18**, p. 991.
- 368 *Гордон П. В., Кукушкин С. А., Осипов А. В.* – ФТТ, 2002, **44**, с. 2079.
- 369 *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления.– Ленинград: Химия, 1967.– 388 с.
- 370 *Navascues G.* – Rep. Prog. Phys., 1979, **42**, p. 1131.

- 371 Морозов И. Д., Чижик С. П., Гладких Р. Т., Григорьева Л. К., Степанова С. В. – Изв. АН, Сер. Металлы, 1979, 50, с. 159.
- 372 Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Дукаров С. В., Зильберварг В. Е., арин В. И., Нагаев Э. Л., Чижик С. П. – ФТТ, 1989, **31**, с. 13.
- 373 Роулисон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. – Москва: Мир, 1986. – 376 с.
- 374 Дигилов Р. М. – Поверхность, 1988, № 8, с. 73.
- 375 Zhukhovitskii D. I. – J. Chem. Phys., 1994, **100**, p. 1; ЖФХ, 2001, **75**, с. 1043.
- 376 Samsonov V. M., Bazulev A. N., Sdobnyakov N. Yu. – Centr. Eur. J. Phys., 2003, **1**, p. 474.
- 377 Самсонов В. М., Сдобняков Н. Ю. – Поверхность, 2004, № 2, с. 73.
- 378 Щербаков Л. М., Самсонов В. М. – Поверхность, 1995, № 3, с. 95.
- 379 Байдаков В. Г., Болташев Г. Ш. – ЖФХ, 1995, **69**, с. 515.
- 380 Hays M. J., Bruin C. – J. Chem. Phys., 1994, **100**, p. 556.
- 381 Vogelsberger W., Fritsche H.-G, Müller E. – Phys. Stat. Sol., 1988, **b148**, p. 155.
- 382 Haberland H. In Springer Series in Chemical Physics. – Berlin: Springer, 1994, 56.
- 383 Perdew J. P, Wang Y., Engel E. – Phys. Rev. Lett., 1991, **66**, p. 508.
- 384 Погосов В. В. – ФТТ, 1994, **36**, с. 2521.
- 385 Iakubov I. T., Khrapak A. G., Pogosov V., Trigger S. A. – Sol. St. Commun., 1985, **56**, p. 709.
- 386 Iakubov I. T., Khrapak A. G., Pogosov V., Trigger S. A. – Ibidem, 1986, **60**, p. 377.
- 387 Погосов В. В., Храпак А. Г. – ТВТ, 1987, **25**, с. 1231.
- 388 Погосов В. В., Тригер С. А., Храпак А. Г., Якубов И. Т. – ФММ, 1987, **63**, с. 855.
- 389 Iakubov I. T., Khrapak A. G., Pogosov V., Trigger S. A. – Phys. Stat. Sol., 1988, **b145**, p. 455.
- 390 Pogosov V. – Chem. Phys. Lett., 1992, **193**, p. 129.
- 391 Погосов В. В., Манько В. К. – Поверхность, 1992, № 12, с. 102.
- 392 Погосов В. В. – ФТТ, 1993, **35**, с. 1010.
- 393 Evans R., Sluckin T. J. – Mol. Phys., 1980, **40**, p. 413.
- 394 Senatore G., Tosi M. P. – Nuovo Cimento, 1980, **56B**, p. 169.
- 395 Vericat F., Tosi M. P. – Ibidem, 1986, **8D**, p. 105.
- 396 Самойлович А. Г. – ЖЭТФ, 1946, **16**, с. 135.

- 397 Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей: Собр. избр. тр. Т. 3. – Москва - Ленинград: Изд-во АН СССР, 1959, 460 с.
- 398 Freund H. J., Bauer S. H. – J. Chem. Phys., 1977, **81**, p. 994.
- 399 Buff F. P. – J. Chem. Phys., 1955, **23**, p. 419.
- 400 Utsumi K., Ichimaru S. – Phys. Rev., 1983, **A36**, p. 603.
- 401 Lau K.U., Kohn W. – J. Phys. Chem. Sol., 1976, **37**, p. 99.
- 402 Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – Москва: Наука, 1972. – 720 с.
- 403 Трелин Ю. С. – Диссертация д.ф.-м.н. – Москва: МИФИ, 1981. – 33 с.
- 404 Каим С. Д. – УФЖ, 1986, **33**, с. 378.
- 405 Дигилов Р. М., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. – ДАН СССР, 1988, **303**, с. 1119.
- 406 Goodisman J., Rosinberg M.-L. – J. Phys., 1983, **C16**, p. 1143.
- 407 Goodisman J. – Phys. Rev., 1985, **B32**, p. 4835.
- 408 Goodisman J. – J. Chem. Phys., 1985, **82**, p. 560.
- 409 Алчагиров Б. Б., Архестов З. Х., Хоконов Х. Б. – ЖФХ, 1993, **67**, с. 1892.
- 410 Алчагиров Б. Б., Лазарев В. Б., Хоконов Х. Б. – там же, что и [9]. – с. 76.
- 411 Trasatti S. – Appl. Surf. Sci., 1978, **1**, p. 371.
- 412 Погосов В. В., Храпак А. Г. – ТВТ, 1988, **26**, с. 209.
- 413 Chadwick A., Glyde H. R. In Rare Gas Solids / Eds. M. L. Klein and J. A. Venables. – Academic Press, 1977, p. 444.
- 414 Ландау Л. Д., Лифшиц И. М. Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости. – Москва: Наука, 1965, 202 с.
- 415 Rubio A., Balbas L.C., Alonso J. A. – Z. Phys., 1991, **D19**, p. 93.
- 416 Blaise P., Blundell A., Guet C. – Phys. Rev., 1997, **B55**, p. 15856.
- 417 Kümmel S., Brack M., Reinhard P.-G. – Phys. Rev., 1998, **B58**, p. R1774.
- 418 Ziesche P., Gräfenstein J., Nielsen O. H. – Phys. Rev., 1988, **B37**, p. 8167.
- 419 Ravi S., Kalidoss M., Srinivasamoorthy R., Amoros J. – Fluid Phase Equilibria, 2001, **178**, p. 33.
- 420 Mizuno A., Masoki T., Itami T. – Chem. Phys. Lett., 2002, **363**, p. 337.
- 421 Likalter A. A. – Physica A, 2001, **291**, Phys. Lett., 2002, **363**, p. 144-158.
- 422 Якубов И. Т. – УФН, 1993, **163**, с. 35.
- 423 Якубов И. Т. – ДАН, 1979, **17**, с. 1210.
- 424 Hensel F. – J. Phys., 1984, **C17**, p. 4421.

- 425 Боржиевский А. А., Сеченов В. А., Хоруженко В. И. – ТВТ, 1988, **26**, с. 722.
- 426 Hensel F., Stolz H. – J. Phys. (Paris) Colloq., 1991, **1**, p. 5.
- 427 Lagar'kov A. N., Sarychev A. K. – J. de Phys., 1979, **40**, p.691.
- 428 Жуховицкий Д. И. – ТВТ, 1993, **31**, с. 40.
- 429 Жуховицкий Д. И. – ТВТ, 1994, **32**, с. 459.
- 430 Ликальтер А. А. – ТВТ, 1983, **21**, с. 249.
- 431 Ликальтер А. А. – ТВТ, 1994, **32**, с. 803.
- 432 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика.– Москва: Наука, 1976.– 583 с.
- 433 Заслонко И. С.–Автореф. дис. д.ф.–м.н.–Москва: ФИАН, 1980.
- 434 Гордиец Б. Ф., Шелепин Л. А., Шмоткин Ю. С. – Тр. ФИАН, 1984, **145**, с. 189.
- 435 Dellej E., Ellis D. E., Freeman A. J., Baerends E. J., Post D. – Phys. Rev., 1983, **B27**, p. 2132.
- 436 Scala L. – Phys. Stat. Sol., 1981, **b107**, p. 351.
- 437 Scala L. – Ibidem, 1982, **b109**, p. 733.
- 438 Borisov Y. A. – Chem. Phys. Lett., 1976, **44**, p. 17.
- 439 Маслова М. Е., Полищук А. Я. – Теоретическая и экспериментальная химия, 1985, **21**, с. 89.
- 440 Atkins K. R. – Phys. Rev., 1959, **116**, p. 1339.
- 441 Lothe J., Pound G. M. – J. Chem. Phys., 1962, **36**, p. 2080; 1966, **45**, p. 630; Phys. Rev., 1969, **182**, p. 339.
- 442 Abraham F. F. Homogeneous Nucleation Theory.– New York: Acad. Press, 1974.
- 443 Springer G. S. – Adv. Heat Transfer., 1978, **14**, p. 281.
- 444 Храпак А. Г. – ТВТ, 1979, **17**, с. 1147.
- 445 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.
- 446 Погосов В. В., Храпак А. Г. – Препринт ИВТАН, 1987, № 1–204, 17 с.
- 447 Погосов В. В., Якубов И. Т. – Письма в ЖТФ, 1995, **21**, с. 89.
- 448 Шикин В. Б., Монарха Ю. П. Двумерные заряженные системы в гелии.– Москва: Наука, 1989.
- 449 Hernandez J. P. – Rew. Mod. Phys., 1991, **63**, p. 675.
- 450 Шикин В. Б. – УФН, 1977, **121**, с. 457.
- 451 Huang S. S., Freeman G. R. – J. Chem. Phys., 1978, **68**, p.1355
- 452 Дмитриенко В. В., Романюк А. С., Сучков С. И., Утешев Э. М. – ЖТФ, 1983, **53**, с. 2343.
- 453 Roeling L. O., Kelly T. M., – Phys. Rev. Lett., 1965, **15**, p. 746.
- 454 Couter K. F., Roeling L. O. – Ibidem, 1970, **25**, p.328.

- 455 Tuomisaari M., Rytsölä K., Hautojärvi P. – Phys. Lett., 1985, **A112**, p. 279.
- 456 Шикин В. Б. – Письма в ЖЭТФ, 2004, **80**, с. 472.
- 457 Iakubov I. T. – Contrib. Plasma Phys., 1993, **33**, p. 544.
- 458 Atrazhev V. M., Iakubov I. T. – J. Chem. Phys., 1995, **103**, p. 9030; ЖЭТФ, 1995, **108**, с. 604.
- 459 Iakubov I. T., Pogosov V. – Phys. Rev., 1995, **B51**, p. 14941.
- 460 Atrazhev V. M., Iakubov I. T., Pogosov V. – Phys. Lett., 1995, **A204**, p. 393.
- 461 Iakubov I. T., Pogosov V. – Phys. Rev., 1996, **B53**, p. 13362.
- 462 Atrazhev V. M., Berezhnov A., Timoshkin I. – Phys. Rev., 2002, **B66**, id. 205106.
- 463 Lekner J. – Phys. Rev., 1967, **158**, p. 130.
- 464 Jahnke J. A., Meyer L., Rice S. – Phys. Rev., 1971, **A3**, p. 734.
- 465 Атражев В. М., Якубов И. Т. – ТБТ, 1980, **18**, №6, С. 1292-1311.
- 466 Christophorou L. G. In Linking Gaseous and Condensed Matter: Behavior of Slow Electrons / W. F. Schmidt, E. Illenberger and L. G. Christophorou, eds. – New York: Plenum, 1994, p. 3.
- 467 Tauchert W., Jungblut H., Schmidt W. F. – Can. J. Chem., 1977, **55**, p. 1860.
- 468 Reininger R., Asaf U., Steinberger I. T., Basak S. – Phys. Rev., 1983, **B28**, p. 4426.
- 469 Reshotko M., Asaf U., Ascarelly G., Reininger R., Reinfeld G., Steinberger I. T. – Phys. Rev., 1991, **B43**, p. 14174.
- 470 Nakagawa K., Ejiri A., Itoh K., Nishikawa M. – Chem. Phys. Lett., 1988, **147**, p. 557.
- 471 Simon S. H., Doobroslavljevic V., Stratt R. M. – J. Chem. Phys., 1991, **94**, p. 7360.
- 472 Lopez-Castillo J.-M., Frongillo Y., Plenkiewicz B., Jay-Gerin J.-P. – Ibidem, 1992, **96**, p. 9092.
- 473 Space B., Cocer D. F., Liu Z. H., Berne J.B., Martinna G. – Ibidem, **97**, p. 2002.
- 474 Plenkiewicz B., Plenkiewicz P., Jay-Gerin J.-P. – Phys. Rev., 1989, **A40**, p. 4113.
- 475 Stampfli P., Bennemann K. H. – Phys. Rev., 1991, **A44**, p. 8210
- 476 Boltjes B., de Graaf C., de Leeuw C. W. – J. Chem. Phys., 1993, **98**, p. 408.
- 477 Jahnke A. A., Halzwarth N. A. W., Rice S. A. – Phys. Rev., 1972, **A5**, p. 463.
- 478 Plenkiewicz B., Frongillo Y., Plenkiewicz P., Jay-Gerin J. P. – J. Chem. Phys., 1991, **94**, p. 6132.

- 479 *Springett B. E., Cohen M. H., Jortner J.* – Phys. Rev., 1967, **159**, p. 183.
- 480 *Verlet L.* – Phys. Rev., 1968, **165**, p. 201.
- 481 *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. III. Квантовая механика.– Москва: Наука, 1974.– 750 с.
- 482 *O'Malley T. F.* – Phys. Rev., 1963, **130**, p. 1020.
- 483 *Nakanishi H., Schrader D. M.* – Phys. Rev., 1986, **A34**, p.1823.
- 484 *Sin Fai Lam L. T.* – J. Phys., 1982, **B15**, p. 119.
- 485 *Хуанг К.* Статистическая механика.– Москва: Мир, 1966.– 520 с.
- 486 *Bardeen J.* – J. Chem. Phys., 1938, **6**, p. 367.
- 487 *Cohen M. H., Ham F. S.* – J. Phys. Chem. Sol., 1960, **16**, p. 177.
- 488 *Kubica P., Stott M. J.* – J. Phys., 1974, **F4**, p.1969.
- 489 *Suzuki M., Taniguchi T., Tagashira H.* – J. Phys., 1990, **D23**, p. 842.
- 490 *Callaway J.* Energy Band Theory.– N. Y. and London: Academic, 1964 (рус. пер.–Москва: Мир, 1969).
- 491 *де Альфаро В., Редже Т.* Потенциальное рассеяние.– Москва: Мир, 1966.
- 492 *Plenkiewicz B., Frongillo Y., Jay-Gerin J. -P.* – Phys. Rev., 1993, **E47**, p. 419.
- 493 *Gullicson E. M., Mills, Jr. A. P., McRae E. E.* – Phys. Rev., 1988, **B37**, p. 588.
- 494 *Назин С., Шукин В. Б.* – Письма в ЖЭТФ, 2005, **82**, с.255.
- 495 *Khrapak A. G., Yoshino K.* – J. Soc. Electr. Mater. Engin., 2003, **12**, p. 42.
- 496 *Saile V.* Appl. Optics, 1980, **19**, p. 4115.
- 497 *Zimmerer G.* – J. Low Temp. Phys., 1998, **111**, p. 629.
- 498 *Stewart A. T., Shand J. B., Kim S. M.* – Proc. Phys. Soc., 1970, **88**, p. 1001.
- 499 *Perluzzo G., Bauder G., Caron L. G., Sanche L.* – Phys. Rev. Lett., 1985, **55**, p. 545.
- 500 *Resca L, Resta R., Rodriguez S.* – Phys. Rev., 1978, **B18**, p. 696.
- 501 *Reininger R., Steinberger I. T., Bernstorff S., Saile V., Laporte P.* – Chem. Phys. Lett., 1984, **86**, p. 189.
- 502 *Gedanken A., Raz. B., Jortner J.* – Ibidem, 1972, **14**, p. 326.
- 503 *Gullicson E. M., Mills, Jr. A.P.* – Phys. Rev. Lett., 1986, **57**, p. 376.
- 504 *Schulte J. Z.* – Z. Phys., 1991, **D20**, p. 147.
- 505 *Serra L., Garcias F., Baranco M., Navarro J., Van Giai N.* – Ibidem, p. 277.
- 506 *Guirao A., Baranco M.* – Ibidem, p. 147.
- 507 *Bohmer H. U., Peyerimhoff S. D.* – Ibidem, 1989, **D11**, p.239.

- 508 *Stringari S.* – Ibidem, 1991, **D20**, p. 219.
- 509 *Haberland H.* – Surf. Sci., 1985, **156**, p. 305.
- 510 *Анисимов С. И., Жаховский В. В.* – Письма в ЖЭТФ, 1993, **57**, с. 91.
- 511 *Жаховский В. В.* – ЖЭТФ, 1994, **105**, с. 1615.
- 512 *Zhukhovitskii D. I.* In Progress in Physics of Clusters / G. N. Chuev, V. D. Lakhno and A.P. Nefedov, eds.– Singapore: World Scientific Publ., 1998, p. 71.
- 513 *Hahn M. Y., Whetten R. L.* – Phys. Rev. Lett., 1988, **61**, p.1190
- 514 *Gantefor G., Broker G., Holub-Krappe E., Ding A.* – J. Chem. Phys., 1990, **91**, p. 7972.
- 515 *Kamke W., de Vries J., Krauss J., Kaiser E., Kamke B., Hertel I.V.* – Z. Phys., 1989, **D14**, p. 339.
- 516 Northby J. A. – J. Chem. Phys., 2001, **115**, p. 10065.
- 517 Large Finite Systems / J.Jortner, ed., Dordrecht: Reidel, 1987.
- 518 *Stampfli P., Bennemann K. H.* – Phys. Rev., 1988, **A38**, p.4431.
- 519 *Makov G., Nitzan A., Bruce L. E.* – J. Chem. Phys., 1988, **88**, p. 5076.
- 520 *Stampfli P., Bennemann K. H.* – Z. Phys., 1991, **D20**, p. 53.
- 521 *Martyna G. J., Berne B. J.* – J. Chem. Phys., 1989, **90**, p. 3744.
- 522 *Garcia M. E., Bennemann K. H.* – Z. Phys., 1994, **D31**, p. 205.
- 523 *Stampfli P.* – Phys. Rep., 1995, **255**, p. 1.
- 524 *Iakubov I. T., Khrapak A. G.* – Rep. Prog. Phys., 1982, **45**, p. 697.
- 525 *Паршин А. Я., Переверзев С. В.* – ЖЭТФ, 1992, **101**, с. 126.
- 526 *Schmidt W. F., Sakai Y., Khrapak A. G.* – Nucl. Instrum. Meth. Res., 1993, **A327**, p. 87.
- 527 *Rosenblit M., Jortner J.* – Phys. Rev. Lett., 1995, **75**, p. 4079.
- 528 *Mitroy J., Ryzikh G. G.* – J. Phys., 1998, **B31**, p. 3965; 1999, **B32**, p. L411.
- 529 *Canter K. F., Roeling O. L.* – Phys. Rev., 1975, **A12**, p. 386.
- 530 *Haberland H., Kolar T., Reiners T.* – Phys. Rev. Lett., 1989, **63**, p. 1219.
- 531 *Born M.* – Z. Phys., 1920, **1**, p. 45.
- 532 *Погосов В. В., Якубов И. Т.* – ФТТ, 1996, **38**, с. 3508.
- 533 *Iakubov I. T., Pogosov V.* – Vacuum, 1997, **48**, p. 229.
- 534 *Iakubov I. T., Pogosov V.* – J. Chem. Phys., 1997, **106**, p. 2306.
- 535 *Погосов В. В., Якубов И. Т.* – ФТТ, 1998, **40**, с. 1376.
- 536 *Pogosov V., Pogosov W., Kotlyarov D. P.*– ЖЭТФ, 2000, **117**, p. 1043.
- 537 *Pogosov V., Kiejna A., Kotlyarov D. P.* – Physica, 2001, **A293**, p. 59.
- 538 *Ebner C., Punyanitya C.* – Phys. Rev., 1979, **A19**, p. 856.

- 539 Kohn W., Meir Y., Makarov D. E. – Phys. Rev. Lett., 1998, **80**, p. 4153.
- 540 Evans R. – Adv. Phys., 1979, **28**, p. 143.
- 541 Кубо Р. Термодинамика.– М.: Мир, 1970.
- 542 Базь А. И., Зельдович Я. Б., Переломов А. В. Реакции, рас-
сеяние и распады в нерелятивистской квантовой механике.–
Москва: Наука, 1971.– 400 с.
- 543 Stein T. S., Kauppila W. E. – Adv. Atom. Mol. Phys., 1982, **18**,
p. 53.
- 544 Смирнов Б. М. – УФН, 2001, **171**, с. 1291.
- 545 Храпак А. Г. – Письма в ЖЭТФ, 1988, **47**, с. 372; 1990, **51**, с.
403.
- 546 Волыхин К. Ф., Храпак А. Г. – ФНТ, 1993, **19**, с. 93.
- 547 Lee J. K., Barker J. A., Abraham F. F. – J. Chem. Phys., 1973,
58, p. 3166.
- 548 Волыхин К. Ф., Храпак А. Г., Шмидт В. Ф. – ЖЭТФ, 1995,
108, с. 1642.
- 549 Артемьев А. А., Храпак А. Г. – Письма в ЖТФ, 1986, **12**, с.
1029.
- 550 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. VI.
Гидродинамика.– Москва: Наука, 1986.– 733 с.
- 551 Лифшиц И. М., Каган Ю. – ЖЭТФ, 1972, **62**, с. 385.
- 552 Коул Р. (1950) Подводные взрывы.–Москва:ИЛ, 1950.–357с.
- 553 Briskoe C., Choi S.-I., Stewart A. T. – Phys. Rev., 1969, **118**,
p. 340.
- 554 Чувев Г. Н., Базилевский М. В. – Успехи химии, 2003, **72**, 9, С.
827-851.
- 555 Пономарев Л.И. Под знаком кванта. Москва: Наука, 1989.
- 556 Wang. X., Zhuang J., Peng Q., Li Ya. – Nature, 2005, **437**, P.
121-124.
- 557 Тавгер Б.А., Демиховский В.Я. – УФН, 1968, **96**, №1, С.61.
- 558 Vimborg G., Grundmann M., Ledentsov N.N. Quantum Dot
Heterostructures. N.Y.: Wiley, 1999.
- 559 Дадыхин А. А., Козырев Ю. Н., Наумовец А. Г. – Письма в
ЖЭТФ, 2002, **76**, с. 550.
- 560 Большов Л. А., Напартович А. П., Наумовец А. Г., Федорус
А. Г. – УФН, 1977, **122**, с. 125.
- 561 Бормонтов Э.Н. Физика и метрология МДП-структур. Во-
ронезж: Воронеж. ун-т, 1997. 184 с.
- 562 Гайдюков Ю. П. – УФН, 1984, **142**, с. 571.
- 563 Shik A. Quantum Wells: Physics and Electronics of Two-
Dimensional Systems.-London: World Scientific, 1997.- 201p.
- 564 Глушко Е. Я. – ФНТ, 1997, **23**, с. 1106.

- 565 *Hirasawa M., Katsumoto S., Endo A., Iye Y.* – *Physica*, 1998, **B 249–251**, p. 252.
- 566 *Kouwenhoven L. P., Oosterkamp T. H., Tarucha S., Austing D. G., Honda T.* – *Ibid.*, p. 191.
- 567 *Califano M., Harrison P.* – *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**, p. 5054.
- 568 (2000) *Technology Roadmap for Nanoelectronics*, Compañó, ed. European Commission IST programme Future and Emerging Technologies.– Belgium: Second Edition, 105 p.
- 569 *Магарилл Л. Н., Романов Д. А., Чаплик А. В.* – *УФН*, 2000, **170**, с. 325.
- 570 *Баграев Н. Т., Буравлев А. Д., Иванов В. К., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М., Рыков С. А., Шелых И. А.* – *ФТП*, 2000, **34**, с. 846.
- 571 *Баграев Н. Т., Иванов В. К., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М., Шелых И. А.* – *Ibidem*, с. 737.
- 572 *Баграев Н. Т., Гельхофф В., Иванов В. К., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М., Шелых И. А.* – *Ibid.*, с. 477.
- 573 *Бурдов В. А.* – *ЖЭТФ*, 2002, **121**, с. 481.
- 574 *Баграев Н. Т., Буравлев А. Д., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М., Гельхофф В., Иванов В. К., Шелых И. А.* – *ФТП*, 2002, **36**, с. 462.
- 575 *Шелых И. А., Баграев Н. Т., Иванов В. К., Клячкин Л. Е.* – *Ibidem*, с. 70.
- 576 *Tomchuk P. M., Kulish V. V.* – *УФЖ*, 2004, **49**, 6 С.598-606.
- 577 *Dekhtyaruk L. V., Protsenko S. I., Chornous A. M., Shpenyi I. O.* – *Ibid.*, С.598-606.
- 578 *Paggel J. J., Wei C. M., Chou M. Y., Luh D.-A., Miller T., Chiang T.-C.* – *Phys. Rev.*, 2002, **B66**, id. 233403.
- 579 *Otero R., de Parga A. V., Miranda R.* – *Ibidem*, id. 115401.
- 580 *Ogando E., Zabala N., Chulkov E., Puska, M. J.* – *Phys. Rev.*, 2005, **B71**, id. 205401.
- 581 *van Wees B. J., van Houten H., Beenakker C. W., Williamson J. G., Kouwenhoven L, p., van der Marel D., Foxon C. T.* – *Phys. Rev. Lett*, 1988, **60**, p. 848.
- 582 *Wharam D. A., Thornton T. J., Newbury R., Pepper M., Ahmed H., Frost J. E. F., Hasko D. G., Peacock D. C., Ritchie D. A., Jones G. A.* – *J. Phys*, 1988, **C21**, L209.
- 583 *Ludoph B., van Ruitenbeek J. M.* – *Phys. Rev.*, 1999, **B59**, p. 12290.
- 584 *Landauer R.* – *J. Phys.: Cond. Matter*, 1989, **1**, p. 8099.
- 585 *Polyanovsky V. M.* – *Ibidem*, 1992, **4**, L185.
- 586 *Глазман Л. И., Лесовик Г. Б., Хмельницкий Д. Е., Шехтер Р. И.* – *Письма в ЖЭТФ*, 1988, **48**, с. 218.

- 587 Lang N. D. – Phys. Rev., 1995, **B52**, p. 5335.
- 588 Martins J. M., Nahum M. – Phys. Rev. Lett., 1994, **72**, p. 904.
- 589 Bogachek E. N., Scherbakov A. G., Landman U. – Phys. Rev., 1996, **B54**, 11094(R).
- 590 Gutierrez R., Fagas G., Cuniberti G., Grossmann F., Schmidt R., Richter K. – Phys. Rev., 2002, **B65**, id. 113410.
- 591 Palacios J. J., Pérez-Jiménez A. J., Louis E., Sanfabián E., Vergós J. A. – Phys. Rev. Lett., 2003, **90**, id. 106801.
- 592 Rogers III J. P., Cutler P. H., Feuchtwang T. E., Lucas A. A. – Surf. Sci., 1987, **181**, p. 436.
- 593 Москалеу М. В. – Письма в ЖЭТФ, 1995, **62**, с. 702.
- 594 van Ruitenbeek J. M., Devoret M. H., Esteve D., Urbina C. – Phys. Rev., 1997, **B56**, p. 12566.
- 595 Stafford C. A., Baeriswyl D., Bürki J. – Phys. Rev. Lett., 1997, **79**, p. 2863.
- 596 Томчук П. М. – УФЖ, 2002, **47**, p. 833.
- 597 Untiedt C., Rubio G., Vieira S., Agraït N. – Phys. Rev., 1997, **B56**, p. 2154.
- 598 Rubio-Bollinger G., Bahn S. R., Agraït N., Jacobsen K. W., Vieira S. – Phys. Rev. Lett., 2001, **87**, id. 026101.
- 599 Schulte F. K. – Surf. Sci., 1976, **55**, p. 427.
- 600 Габович А. М., Ильченко Л. Г., Пашуцкий Э. А. – ФТТ, 1979, **21**, с. 1683.
- 601 Feibelman P. J., Hamann D. R. – Phys. Rev., 1984, **B29**, p. 6463.
- 602 Boettger J. C. – Phys. Rev., **196**, B53, p. 13133.
- 603 Kiejna A., Peisert J., Scharoch P. – Surf. Sci., 1999, **432**, p.54.
- 604 Zabala N., Puska M.J., Nieminen R. M. – Phys. Rev., 1999, **B59**, p. 12652.
- 605 Sarria I., Henriques C., Fiolhais C., Pitarke J. M. – Phys. Rev., 2000, **B62**, p. 1699.
- 606 Ogano E., Zabala N., Puska M. J. – Nanotechnology, 2002, **13**, p. 363.
- 607 Pogosov V., Kotlyarov D. P., Mileschkina N., Kalganov V. D., Deck T., Moscardini A. – Phys. Low-Dim. Struct., 2000, № 7/8, p. 91.
- 608 Pogosov V., Kotlyarov D. P., Kiejna A., Wojciechowski K. F. – Surf. Sci., 2001, **472**, p. 172.
- 609 Котляров Д. П., Погосов В. В., Шмена А. Н. – ФММ, 2002, **94**, с. 5.
- 610 Pogosov V., Kurbatsky V. P., Kotlyarov D.P., Kiejna A. – УФЖ, 2004, **49**, с. 167.

- 611 Смогунов А. Н., Куркина Л. И., Фарберович О. В. – ФТТ, 2000, **42**, с. 1848.
- 612 Kotsos B. A., Grypeos M. E. – Physica, 1997, **B229**, p. 173.
- 613 Brandbyge M., Mozos J.-L., Ordejon P., Taylor J., Stokbro K. – Phys. Rev., 2002, **B65**, id. 165401.
- 614 Di Ventra M., Chen Y.-C., Todorov T. N. – Phys. Rev. Lett., 2004, **92**, id. 176803.
- 615 Halas S., Durakiewicz T. – J. Phys.: Cond. Matter, 1998, **10**, p. 10815.
- 616 Brodie I. – Phys. Rev., 1995, **B51**, p. 13660.
- 617 Durakiewicz T., Arko A. J., Joyce J. J., Moore D.P., Halas S. – Surf. Sci., 2001, **478**, p. 72.
- 618 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред.– Москва: Наука, 1959.– 456 с.
- 619 Васильев Б. В., Любошиц В. Л. – УФН, 1994, **164**, с. 367.
- 620 Федоров А. С., Иванов Ю. С., Муратчаев С. А., Емельянов В. В. – Радиотехника и электроника, 2002, **47**, с. 1394.
- 621 Agrait N., Yeyati A. L., van Ruitenbeek J. M. – Phys. Rep., 2003, **377**, p. 81.
- 622 Алферов Ж.И. // УФН 2002. **172**, №9. С.1068.
- 623 Стрюк А. Л., Крюков А. И., Кучмий С. Я., Походенко В.Д. – Теор. эксперим. хим., 2005, **41**, 2, С.67-87.
- 624 Шпак А.П., Покутний С.И., Куницкий Ю.А. Спектроскопия электронных и экситонных состояний в низкоразмерных системах. – Киев: Академперіодика, 2005.– 224 с.
- 625 Seisyan R.P., Zakharchenya B.P. Interband Magneto-Optics of Semiconductors as Diamagnetic Exciton Spectroscopy // Landau Level Spectroscopy / Ed. by E.I. Rashba, G. Landwehr. Amsterdam: North-Holland, 1991. Ch. 7. P. 345-444.
- 626 Сейсян Р.П. Спектроскопия диамагнитных экситонов. Москва: Наука, 1984.
- 627 Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. // ФТП 1982. **16**. С. 772.
- 628 Zunger A. // MRS Bull. 1998. **23** № 2. P. 35.
- 629 Гаврилов С.А., Гусев В.В., Днепровский В.С., Жуков Е.А., Муляров Е.А., Сырников А.Н., Яминский И.В.– Письма в ЖЭТФ. 1999. **70**. №3. с. 216-220.
- 630 Днепровский В.С., Жуков Е.А., Шалыгина О.А., Лясковский В.Л., Муляров Е.А., Гаврилов С.А., Масумото И.– ЖЭТФ. 2002. **121**. №6. с. 1362-1369.
- 631 Квливидзе В.И., Киселев В.Ф., Ушакова Л.А. // Докл. АН СССР. 1970. **191**. С. 1088.

- 632 *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры*: Пер. с англ. / Под ред. Ж.И. Алферова, Ю.В. Шмарцева. Москва: Мир, 1989. 582 с.
- 633 Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки. М.: Мир, 1989
- 634 *Erwin S. C., Zu L., Haftel M. I., Efros A. L., Kennedy T. A., Norris D. J.* – Nature, 2005, **436**, p. 91.
- 635 Козырев Ю.Н., Рубежанская М.Ю., Чуйко А.А. Структурные особенности эпитаксиальных гетероструктур с квантовыми точками Ge на Si. – Киев, 2004. – 89 с.
- 636 Шпак А.П., Соболев О.В., Черемской П.Г. Куницкий Ю.А. Самоорганизация в низкоразмерных системах. – Киев: ИМФ НАНУ, 2005. – 125 с.
- 637 *Schaaff T.G., Shafiqullin M. N., Khoury 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, **B101**, p. 7885.
- 638 *Shvartsburg A. A., Hudgins R. R., Dugourd P., Jarrold M. F.* – Chem Soc. Rev., 2001, **30**, p. 26.
- 639 Артемьев А. А., Якубов И. Т. – ТВТ, 1990, **28**, с. 1064.
- 640 Куркина Л. И. – ФТТ, 2004, **46**, с. 538.
- 641 *Granqvist C. G., Buhrman R. A., Wyns J., Sievers A. J.* – Phys. Rev. Lett., 1976, **37**, p. 625.
- 642 *Carr G., Henry R., Russell N., Garland J., Tanner D. B.* – Phys. Rev., 1981, **B24**, p. 777.
- 643 Бондарь Е. А. – Оптика и спектроскопия, 1994, **76**, с. 414.; с. 442.
- 644 *Tae Won Noh, Sung-Ik Lee, Gaaines I. R.* – Phys. Rev., 1986, **B33**, p. 1401.
- 645 *Kim Y., Tanner D.* – Phys. Rev., 1989, **B39**, p. 3585.
- 646 *Devaty R. P.* – Physica, 1989, **A157**, p. 262.
- 647 Горьков Л. П., Элиашберг Г. М. – ЖЭТФ, 1965, **48**, с. 1407.
- 648 Манькин Э. А., Полуэктов П. П., Рубежный Ю. Г. – ЖЭТФ, 1976, **70**, с. 2117.
- 649 Лушников А. А., Максименко В. В., Симонов А. Я. – ФТТ, 1978, **20**, с. 505.
- 650 Лескис А. Г., Пастернак В. Е., Юшканов А. А. – ЖЭТФ, 1982, **83**, с.310.
- 651 *Wood D. M., Ashcroft N. W.* – Phys. Rev., 1982, **B25**, p. 6255.
- 652 Мальшуков А. Г. – ЖЭТФ, 1983, **85**, с. 700.
- 653 *Faraci G., Pennisi A.P., Privitera V., Burtsher H., Schmidt-Ott A.* – Phys. Rev., 1988, **B37**, p. 10542.
- 654 *Bürtcher H., Schmidt-Ott A., Siegmann H. C.* – Z. Phys., 1984, **B56**, p. 197.

- 655 Соколов А. В. Оптические свойства металлов. – Москва: Наука, 1961. – 274 с.
- 656 Погосов В. В. – Металлоф. новейшие технол. – 2000, **22**, с. 40.
- 657 Курбацкий В. П., Погосов В. В. – Письма в ЖТФ, 2000, **26**, с. 84.
- 658 Mie G. – Annal. Phys., 1908, **25**, p. 25.
- 659 Maxwell-Garnett J. C. – Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1904, **203**, p. 385; 1906, **205**, p. 238.
- 660 Томчук П. М., Томчук Б. П. – ЖЭТФ, 1997, **112**, с. 661.
- 661 Plyukhin A., Sarychev A. K., Dykhne A. M. – Phys. Rev., 1999, **B59**, p. 1685.
- 662 Simanek E. – Phys. Rev. Lett., 1977, **38**, p. 1161.
- 663 Кастнер М.А. Искусственные атомы // Phys. Today. 1993. Jan. P.24.
- 664 Clark A. M., Miller N. A., Williams A., Ruggiero S. T., Hilton G. C., Vale L. R., Beall J. A., Irwin K. D., Ullom J. N. – Appl. Phys. Lett., 2005, **86**, № 17, id. 173508.
- 665 Brownlee C. – Sci. News, 2005, **168**, № 8, с.117–118.
- 666 Drexler K. E. Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation. – A Wiley - Interscience publ. 1992.
- 667 Mao C., Solis D. J., Reiss, B. D., Kottmann S. T., Sweeney R. Y., Hayhurst A., Georgiou G., Iverson B., Belcher A. M. – Science, 2003, **303**, № 5655, pp. 213–217.
- 668 Scheible D., Weiss C., Blick R. H. – J. Appl. Phys., 2004, **96**, № 3, pp. 1757–1759.
- 669 Scheible D., Weiss C., Kotthaus J. P., Blick R. H. – Phys. Rev. Lett., 2004, **93**, № 18, id. 186801.
- 670 Шехтер Р. И. – ЖЭТФ, 1972, **63**, с. 1410.
- 671 Кулик И. О., Шехтер Р. И. – ЖЭТФ, 1975, **68**, с. 623.
- 672 Кузьмин Л. С., Лихарев К. К. – Письма в ЖЭТФ, 1987, **45**, с. 389.
- 673 Назаров Ю. В. – ЖЭТФ, 1989, **95**, с. 975.
- 674 Averin D., Korotkov A. N., Likharev K. K. – Phys. Rev., 1991, **B44**, p. 6199.
- 675 Korotkov A. N., Nazarov Yu. – Physica, 1991, **B173**, p. 217.
- 676 Korotkov A. N. – Phys. Rev., 1994, **B49**, p. 16518; **B50**, p. 17674.
- 677 Солдатов Е. С., Ханин В. В., Трифонов А. С., Губин С. П., Колесов В. В., Преснов Д. Е., Яковенко С. А., Хомутов Г. Б. – Письма в ЖЭТФ, 1996, **64**, с. 510.
- 678 Солдатов Е. С., Ханин В. В., Трифонов А. С., Губин С. П., Колесов В. В., Преснов Д. Е., Яковенко С. А., Хомутов Г. Б., Коротков А. Н. – УФН, 1998, **168**, с. 217.

- 679 Korotkov A. N., Likharev K. K. – J. Appl. Phys., 1998, **84**, p. 6114.
- 680 Неизвестный И. Г., Соколова О. В., Шамирян Д. Г. – Микроэлектроника, 1999, **28**, с. 83; с. 163.
- 681 Абрамов И. И., Новик Е. Г. – Письма в ЖТФ, 2000, 26, с. 63; Микроэлектроника, 2000, **29**, с. 197.
- 682 Matsumoto K., Ishii M., Segawa K., Oka Y., Vartanian B. J., Harris J. S. – Appl. Phys. Lett., 1996, **68**, p.34.
- 683 Кислов В. В., Колесов В. В., Таранов И. В. – Радиотехника и электроника, 2002, **47**, с. 1385.
- 684 Proc. 7--th Intern. Conf. Nanometer--Scale Science and Technology + 21--st Europ. Conf. Surf. Sci. "NANO-7, ECOSS-21", Malto, Sweden, 2002.
- 685 Gubin S. P., Gulayev Yu. V., Khomutov G. B., Kislov V. V., Kolesov V. V., Soldatov E. S., Sulaimankulov K. S., Trifonov A. S. – Nanotechnology, 2002, **13**, № 2, p. 185–194.
- 686 Ruggiero S. T., Ekkens T. B. – J. Phys.: Cond. Matt, 2001, **13**, p. 1819.
- 687 Shorokhov V. V., Soldatov E. S., Snigirev O. V. – Thin Solid Films, 2004, **464-465**, p. 445 – 451.
- 688 Ohgi T., Sheng H.-Y., Dong Z.-C., Nejoh H., Fujita D. – Appl. Phys. Lett., 2001, **79**, p. 2453.
- 689 Ohgi T., Fujita D. – Phys. Rev., 2002, **B66**, 115410.
- 690 Ohgi T., Sakotsubo Y., Ootuka Y., Fujita D. – Appl. Phys. Lett., 2004, **84**, p. 604.
- 691 Wang B., Xiao X., Huang X., Sheng P., Hou J. G. – Ibidem, 2000, **77**, 1179.
- 692 Hou J. G., Wang B., Yang J., Wang X. R., Wang H. Q., Zhu Q., Xiao X. – Phys. Rev. Lett., 2001, **86**, p. 5321; **87**, id. 049903.
- 693 Lu W., Ji Z., Pfeiffer L., West K. W., Rimberg A. J. – Nature, 2003, **423**, p. 422.
- 694 Corter C., J. – Physica, 1951, **17**, p. 777.
- 695 Wang J., Guo H., Mozos J.-L., Wan C. C., Taraschi G., Zheng Q. – Phys. Rev. Lett., 1998, **80**, p. 4277.
- 696 König J., Schoeller H. – Phys. Rev. Lett., 1998, **80**, p. 4277.
- 697 Sabin J. R., Trickey S. B., Appell P. C., Oddershede J. – Int. J. Quant. Chem., 2000, **77**, p. 358.
- 698 Tilke A.T., Simmel F.C., Blick R.H., Lorenz H., Kotthaus J.P. – Prog. Quant. Electr., 2001, **25**, p. 97–138.
- 699 Li P. W., Liao W. M., Kuo D. M. T., Lin S. W., Chen P. S., Lu S. C., Tsai M.-J. – Appl. Phys. Lett., 2004, **85**, p. 1532.

- 700 Горбик П. П., Дадькин А. А., Дубровин И. В., Филоненко М. Н., Чуйко А. А. – Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 2003, **1**, № 2, с. 475-484.
- 701 Schleser R., Ruh E., Ihn T., Ensslin K., Driscoll D. C., Gossard A. C. – Phys. Rev. B, 2005, **72**, № 3, id. 035312.
- 702 Avinun-Kalish M., Heiblum M., Zarchin O., Mahalu D., Umansky V. – Nature, 2005, **436**, p.529.
- 703 Cimpoiasu E., Tolpygo S. K., Liu X., Simonian N., Lukens J. E., Likharev K. K., Klie R. F., Zhu Y. – J. Appl. Phys., 2004, **96**, № 2, p. 1088-1093.
- 704 Beenakker C. W. J. – Phys. Rev., 1991, **44**, p. 1646.
- 705 Азбель М. Я. – УФН, 1998, **168**, № 6, с. 613-623.
- 706 Бахвалов Н. С., Казача Г. С., Лихарев К. К., Сердюкова С. И. – ЖЭТФ 1989, **95**, № 3, с.1010-1021.
- 707 Kaplan D. M., Sverdlov V. A., Likharev K.K. – Phys. Rev., 2003, **B68**, id. 045321.
- 708 Parthasarathy R., Lin X.-M., Elteto K., Rosenbaum T. F., Jaeger H. M. – Phys. Rev. Lett., 2004, **92**, id. 076801.
- 709 Лафлин Р.Б. – УФН, 2000, **170**, № 3, с.292-303.
- 710 Stratton R. – Phys. Rev., 1962, **125**, p. 67.
- 711 Conley J. W., Duke C. B., Mahan G. D., Tiemann J. J. – Phys. Rev., 1966, **150**, p. 466.
- 712 Погосов В.В., Васютин Є.В. – Фізика і хімія твердого тіла, 2005, **6**, №2 с. 299-306.
- 713 Fedichkin L., Fedorov A. – Phys. Rev., 2004, **A69**, id. 032311.
- 714 Опёнов Л. А. – ЖЭТФ, 2005, **127**, с. 973.
- 715 Фудзита С. Введение в неравновесную квантовую статистическую механику /Пер. с англ.– Москва: Мир, 1969.– 207 с.
- 716 Аверин Д. В., Коротков А. Н. – ЖЭТФ, 1990, **97**, с. 1661.
- 717 Millo O., Katz D., Steiner D., Rothenberg E., Mokari T., Kazes M., Vanin U. – Nanotechnology, 2004, **15**, R1.
- 718 Brack M., Genzken O., Hansen K. – Z. Phys., 1991, **D21**, p. 65.
- 719 Погосов В. В., Васютин Е. В., Курбацкий В. П., Коротун А. В. – ФТТ (в печати)
- 720 Boyen H.-G., Ethirajan A., Kastle G., Weigl F., Ziemann P., Schmid G., Garnier M. G., Buttner M., Oelhafen P. – Phys. Rev. Lett., 2005, **94**, id. 016804.

Научное издание

Научное издание

Подписано к печати ??? . Формат $60 \times 90/16$. Объем 26 печ. л. Тираж ???
экз. Заказ
типография???, г. Киев,