

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний університет «Запорізька політехніка»

Інформаційної безпеки та електронних комунікацій

(повне найменування інституту, факультету)

Інформаційної безпеки та нанoeлектроніки

(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проєкту (роботи)

бакалавр

(ступінь вищої освіти)

на тему Кулонівська нестійкість заряджених кластерів

Виконав: студент 4 курсу, групи БК-310

Спеціальності 153 – «Мікро- та наносистемна
техніка»

Освітня програма (спеціалізація)

«Мікро-та нанoeлектронні прилади і пристрої»

КОШЕЛЬ І.М.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник ПОГОСОВ В.В.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Рецензент КУРБАЦЬКИЙ В.П.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

2024

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет Інформаційної безпеки та електронних комунікацій

Кафедра Інформаційної безпеки та наноелектроніки

Ступінь вищої освіти бакалавр

Спеціальність 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

(код і найменування)

Освітня програма (спеціалізація) Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ІБтаН

Андрій КОРОТУН

« » 2024 року

ЗАВДАННЯ

НА БАКАЛАВРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТА

КОШЕЛЯ Іллі Миколайовича

(ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Кулонівська нестійкість заряджених кластерів

Coulomb instability of charged clusters

керівник проєкту (роботи) д.ф-м.н.проф. ПОГОСОВ Валентин Вальтерович

(науковий ступінь, вчене звання, ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

затверджені наказом закладу вищої освіти від « » 20 року №

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 31.05.2024

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) Рекомендована та довідникова література, техзавдання, $W_0=4,3$ eV – робота вихода електрона з плоскої поверхні Au; $r_s=3,01$ a₀ – середня відстань між електронами

Рекомендована та довідникова література, техзавдання

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Визначення критичного заряду кластера в квазикласичному квантовому режимі.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень, кількість слайдів, плакатів)

Презентація доповіді (в MS Powerpoint), 8 слайдів

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	ПРИЗВИЩЕ, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Прийняв виконане завдання
1-3	ПОГОСОВ В.В., професор каф. ІБтаН		
Нормо-контроль	КОРОЛЬКОВ Р.Ю., доцент каф. ІБтаН		

7. Дата видачі завдання « 15 » квітня 2024 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Збір і аналіз інформації про явище термоелектронної емісії	15.03.24 – 05.04.24	виконано
2	Систематизація літературних даних	05.04.24 – 10.04.24	виконано
3	Складання і затвердження наукового та технічного завдання	10.04.24– 15.04.24	виконано
4	Складання програми розрахунків	15.04.24– 17.04.24	виконано
5	Оформлення ПЗ	25.04.24 – 31.05.24	виконано

Студент(ка)

_____ (підпис)

Ілля КОШЕЛЬ

(Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

Керівник проекту (роботи)

_____ (підпис)

Валентин ПОГОСОВ

(Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

АНОТАЦІЯ

Пояснювальна записка до бакалаврської роботи: 43 с., 12 рис., 22 джерела.

КВАЗІКЛАСИЧНЕ НАБЛИЖЕННЯ, ЗАРЯДЖЕНИЙ КЛАСТЕР, КВАНТУВАННЯ СПЕКТРУ, ПОТЕНЦІАЛ ІОНІЗАЦІЇ, ЕНЕРГЕТИЧНИЙ РІВЕНЬ.

Мета роботи: Для малих кластерів слід враховувати квантування електронного спектру. Це використовується для кластера у формі куба. На основі моделі надано пояснення кулонівської нестабільності, пов'язаної з негативно зарядженими кластерами золота та срібла, які спостерігалися в експерименті.

Об'єкт дослідження: запропоновано прототип кулонівської нестабільності заряджених металевих кластерів, ця схема відрізняється від класичного підходу Релея. Двокомпонентна модель металевого кластера в квазікласичному режимі дає різні критичні заряди, які залежать від знака. Досліджується одновалентний куб Au з $N = 3000$ атомів і відомою середньою відстанню між електронами r_s та роботою відльоту електрона від плоскої поверхні W_0 .

Методи дослідження: Потенціал іонізації та критичний електронний заряд кластера кубів визначається шляхом попереднього знаходження найвищого зайнятого енергетичного рівня спектра електронів, який обчислюється на основі відомого розв'язку рівняння Шредінгера (у випадку одно- розмірна проблема) для потенційної ями з певною шириною та глибиною. Розрахунки проводяться в стандартному середовищі Excel, а сама процедура реалізована за допомогою програми, створеної на C++.

ANNOTATION

Explanatory Note for the Bachelor's Thesis: 43 pages, 12 figures, 22 references.

QUASICLASSICAL APPROXIMATION, CHARGED CLUSTER,
SPECTRUM QUANTIZATION, IONIZATION POTENTIAL, ENERGY LEVEL

Objective: For small clusters, the quantization of the electron spectrum should be considered. This is applied to a cluster in the shape of a cube. Based on the model, an explanation is provided for the Coulomb instability associated with negatively charged gold and silver clusters observed in experiments.

Subject of research: A prototype of the Coulomb instability of charged metallic clusters is proposed. This scheme differs from the classical Rayleigh approach. The two-component model of a metallic cluster in the quasiclassical regime yields different critical charges depending on the sign. The study investigates a monovalent Au cube with $N = 3000$ atoms, with known average inter-electron distance and work function for electron detachment from a flat surface.

Research methods: The ionization potential and the critical electron charge of the cubic cluster are determined by first finding the highest occupied energy level of the electron spectrum, which is calculated based on the known solution of the Schrödinger equation (in the case of a one-dimensional problem) for a potential well of a certain width and depth. Calculations are performed in the standard Excel environment, and the procedure itself is implemented using a program created in C++.

ЗМІСТ

Вступ.....	7
1 Літературний огляд. Кластер атомів	11
1.1 Магічні числа.....	13
1.2 Кластерні нанотехнології.....	14
1.3 Частки, що містять лічене число атомів	15
1.4 Електронні властивості металевих кластерів	21
1.5 Якісні представлення про електронну структуру.....	23
2 Кулонівська нестійкість заряджених металевих кластерів	31
2.1 Квазікласичне наближення	32
2.2 Квантування спектра.....	36
2.3 Результати розрахунків	37
Висновки.....	41
Перелік джерел посилань.....	42

ВСТУП

Успіхи сучасної мікро- і наноелектроніки, а також функціональної електроніки пов'язані з фундаментальними дослідженнями фізики поверхні твердого тіла. Декілька електронних, атомних і молекулярних процесів, що відбуваються на поверхні твердих об'єктів, представляють особливий інтерес для фахівців в області конструкційних матеріалів, технологів, оптиків, магнітологів і радіофізиків, які вивчають плівки і шаруваті структури, які мають межу поділу фаз.

Інші важливі питання науки про поверхні також мають велике значення для хімії, біології та медицини. Найбільшу роль в адсорбції речовин відіграють поверхневі процеси, електродні процеси, складні міжфазні процеси клітин, пористих органічних і неорганічних матеріалів. Найзначніші сучасні технологічні досягнення, такі як молекулярна епітаксія, іонне легування, вимушена дифузія, пов'язані з поверхнею твердого тіла.

Ультрадисперсні середовища. Молекули в самих внутрішніх шарах речовини відчують в середньому однаковий вплив у всіх напрямках з боку навколишніх молекул, однак молекули приповерхневого шару вразливі до неоднакового впливу з боку внутрішніх шарів речовини і збоку, що межує з поверхневим шаром середовища. У результаті на поверхні розділення рідина-повітря на молекули рідини більше впливають внутрішні молекули рідини, ніж молекули газу. У результаті властивості поверхневих шарів матерії зазвичай відрізняються від властивостей об'єму. На інші властивості речовини також впливають властивості поверхні. Для речовин, які мають відносно невелику площу поверхні, ці ефекти помірні. Але по мірі збільшення ступеня дисперсності або пористості речовини, що призводить до збільшення площі поверхні, значення властивостей поверхні стає більш вираженим і впливовим, особливо в речовинах з сильно розвиненою поверхнею.

Дослідження високодисперсної форми матерії та її характеристик тісно пов'язане зі значними наслідками реального світу в багатьох наукових сферах, включаючи хімію каталізу, матеріалознавство, фізичну електроніку, мікроелектроніку, оптику, магнетизм тощо. Отже, не дивно, що конкретні аспекти фізики, що стосуються дрібних частинок (таких як багатоатомні комплекси або агрегати), обговорювалися і продовжують обговорюватися на численних конференціях.

Як правило, під час обговорення теоретичного й експериментального змісту в літературі основна увага приділяється дослідженню характеристик окремих частинок. Це пояснюється тим, що очевидно, що сукупні властивості малих частинок узгоджуються з якостями твердого об'єкта, коли його розміри зменшуються. Зміни фізичних характеристик виявляються лише при зменшенні до певної мінімальної величини. Навіть якщо деякі властивості набору маленьких частинок виявляють кооперативну (або колективну) природу, існує необхідність розуміння того, що відбувається з окремою малесенькою частинкою твердої речовини як початкове приближення. Така електронна характеристика, як суперпровідність, здавалася б непередбачуваною на перший погляд. Це можна пояснити необхідністю демонстрації, якими змінами супроводжується перехід до стану суперпровідності, що обумовлений деформацією фононного спектра металевих частинок при їх зменшенні.

Маленькі характерні розміри відносно різних фізичних властивостей в основному знаходяться в діапазоні від кількох ангстрем, коли відбувається квантовий ефект електронного енергетичного спектра, до кілька сотень ангстрем для ефектів, що обумовлені сукупною дією поверхневих і об'ємних складових на вільну енергію частинки. Частинки, які використовуються у порошковій металургії, мають значно більші розміри, оскільки сучасні технологічні процедури дозволяють отримувати частинки в достатніх кількостях для практичного застосування, розміри яких лише наближаються до зазначеного діапазону.

Невеличкі металеві елементи (кластери), що мають точковий (квантовий) зв'язок з підшарком, можуть бути застосовані в одноелектроніці, а саме при створенні квантових транзисторів та діодів. У цих пристроях електричний струм передається чергово окремими електронами.

Дослідження термофізичних характеристик ультрадисперсних систем важливе як з наукової точки зору, так і з огляду на технічні застосування. Приклади таких систем є численними.

Кластерний стан речовини в останні роки надав можливість отримати принципово нові матеріали, наприклад, сплави металу та кераміки, з винятковими механічними характеристиками та високою корозійною стійкістю.

Особливості металевих часток виявляються через розмірну і температурну залежність поверхневого натягу, і якщо великі кластери не змочують підшарок, то мікроскопічні можуть змочувати його. Оскільки малі частинки можуть мати зовсім іншу електронну структуру, ніж масивні вибірки тієї ж речовини, отримання каталізаторів у високодисперсному виді є переважним не тільки з погляду збільшення специфічної поверхні, але і підвищення іноді до надзвичайно високих значень, каталітичної активності самого матеріалу. У деяких технологічних операціях мініатюрні фрагменти виконують функції електродів, а їхні розміри впливають на інтенсивність струму. Залежність вихідної потужності від температури може масштабувати емісійні струми.

Особливості ультра-дисперсних середовищ проявляються в їх кінетичних показниках. Наприклад, тунельний струм між електродами у нанометрових структурах, які розділені тонкою діелектричною або напівпровідниковою плівкою, що містить металеві класи. При низьких температурах та розбіжностях потенціалу, наявність малих частинок різного розміру формує детальний образ вольт-амперної характеристики та залежність провідності від частоти зовнішнього поля.

У сучасному світі є багато проблем, для розв'язання яких важливими є

знання про термодинамічні та електрофізичні властивості малих часток, а також про способи, якими вони поглинають електромагнітне випромінювання: дослідження формування та руйнування аерозолей під впливом потужного випромінювання; вплив домішкових частинок на пороги пробію в газах; роль кластерів вакансій у твердих тілах на процеси нагрівання електронів та їх вплив на механізми руйнації матеріалу.

В щільному плазмовому середовищі з низьким рівнем іонізації кількість електронів є обмеженою, а особливості такої структури визначаються переважно взаємодією заряджених і нейтральних частинок, а також між самими нейтралами. Ці взаємодії створюють у плазмі конденсовану дисперсну фазу (КДФ), представлену у формі рідинних кластерів. Поява цього нового стану може радикально змінити характеристики плазми. Наприклад, було експериментально виявлено надзвичайно високий рівень електропровідності в щільних парах цезієвої плазми, що значно перевищує електропровідність ідеальної плазми. Це явище пояснюється присутністю КДФ у плазмовому середовищі. Велика різниця в потенціалах іонізації атома і кластерів призводить до зміни хімічної рівноваги в плазмі на користь більших концентрацій електронів, що й диктує таку високу електропровідність. Висока електропровідність, характерна для неідеальної плазми, робить її потенційно вигідним матеріалом для роботи МГД-генераторів.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД. КЛАСТЕР АТОМІВ

Як відомо, атоми або молекули у макроскопічних обсягах формують конденсований стан матерії, який може бути або рідким, або твердим. Властивості матерії у конденсованому стані, які визначаються певними параметрами, не змінюються в залежності від їх кількості. Такі параметри включають структуру кристала, температуру плавлення та кипіння, електропровідність, спектри випромінювання та поглинання тощо. Отже, виникає питання: скільки атомів потрібно об'єднати разом, щоб отримати частинку з властивостями конденсованого матеріалу? Це фундаментальне питання привернуло увагу дослідників до вивчення об'єктів, які складаються з малої кількості атомів або молекул. Такі об'єкти, які становлять перехідний ступінь між молекулярним та конденсованим станами матерії, називаються кластерами.

Кластером вважається група атомів або молекул, які слабо зв'язані між собою. У англійськомовному контексті часто додають "loosely organized", що означає слабо організовану, мобільну групу атомів, яка схильна до перетворень. Зрозуміло, що таке широке визначення не встановлює чіткої межі між кластером та молекулою. Основна відмінність полягає у стабільності. Відмінно від молекул, кластери не можуть існувати при контакті з аналогічними об'єктами. Зіткнення кластерів неминуче призводить до збільшення або зменшення їх розмірів. Кластери - це проміжні, нестабільні структури, що формуються в процесі конденсації насиченої пари. З кластерів не можливо сформувати термодинамічно стабільну фазу, і вони не можуть існувати в жодному з названих станів; їх можна спостерігати лише під час фазових перетворень.

Кластери можна умовно класифікувати як один із двох типів: газові та твердотільні. Газові кластери складаються з атомів або молекул матеріалу,

який при звичайних умовах перебуває в газовому стані. Із цього випливає, що для створення газового кластера необхідно застосувати охолодження. Найлегше це досягнути, використовуючи ефект охолодження газу, який розширюється в сверхзвуковій дюзі. Чим нижча температура газу та вищий його тиск, тим інтенсивніше проходить конденсація частинок у кластери, тим більшими є їх розміри. Залежно від параметрів дюзи можна отримати кластери будь-якого розміру.

Щоб отримати кластери з матеріалу, який при звичайних обставинах перебуває в конденсованому вигляді, цей матеріал обробляють за допомогою концентрованого джерела енергії. Зручно використовувати для цієї мети лазерний промінь або пучок заряджених часток (електронів, іонів) високої енергії. Процес нагріву поверхні матеріалу супроводжується інтенсивним випаровуванням та витоком. Потік матеріалу, що створюється внаслідок цього і витікає з поверхні, містить одиничні атоми, а також кластери різних розмірів і деяку кількість макроскопічних крапель.

Зазвичай вивчення кластерів включає вимірювання розподілу кластерів за розмірами. Для досягнення цього потреби, потік кластерів, що витікає з сопла або з опромінюваної поверхні, піддають іонізуючому випромінюванню. Це може бути виконано за допомогою лазерного променя або пучка швидких заряджених часток (електронів, іонів). Заряджені кластери, отримані в результаті, направляються до мас-спектрометра, де на основі вимірюваного відношення заряду до маси кластерів відновлюється їх розподіл по масах. Зазвичай, вони не беруть до уваги зміну розподілу внаслідок іонізації. В деяких обставинах, групи, що виходять з опромінюваної поверхні, вже попередньо іонізовані, тому додаткова іонізація цих груп не потрібна.

1.1 Магічні числа

Розташування кластерів за вагою служить джерелом відомостей про домінуючу стійкість тієї чи іншої кластерної структури. Таке розташування ніколи не буває рівномірним. Зазвичай воно характеризується різкими піками, які свідчать про посилену стабільність кластерів, що мають певну кількість атомів або молекул. Числа, які відповідають пікам у розташуванні кластерів за розміром, називаються магічними числами. Набори магічних чисел, що характеризують даний розподіл, дозволяють зробити висновок про структуру кластерів, які мають найбільшу стабільність, і таким чином спостерігати за переходом від молекулярного до конденсованого стану речовини.

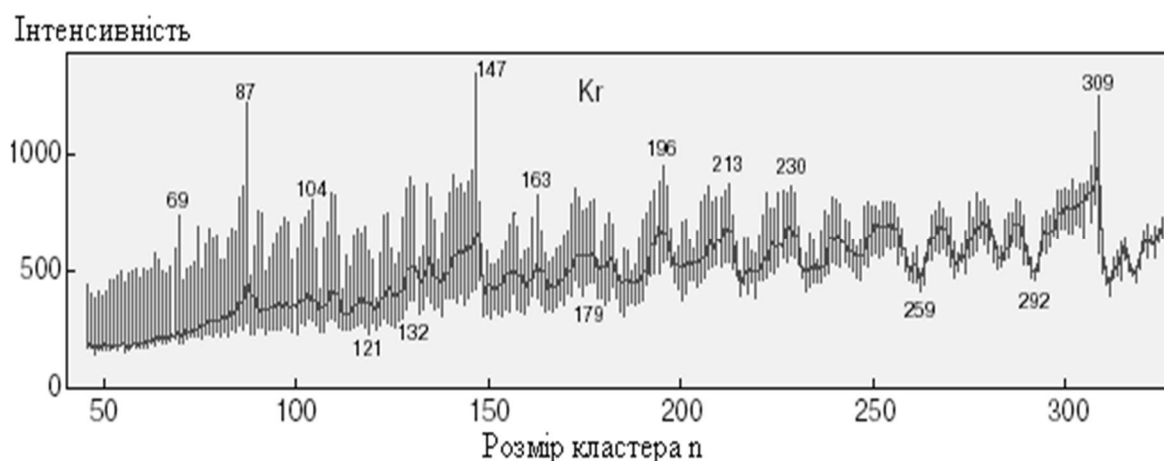


Рисунок 1.1 – Мас-спектр кластерів Kr, що утворюються при витіканні пари крізь надзвукове сопло

Наприклад, зазначений розподіл розмірів кластерів, отриманих при розширенні стиснутого криптону в надзвуковому соплі, відповідає магічним числам 69, 87, 104, 147 та іншим (зазначеним вище). Згідно з проведенням авторами аналізом, цей набір магічних чисел вказує на ікосаедральну структуру кластерів. Немонотонний характер такого розподілу є ключовою

ознакою, що відрізняє кластер від конденсованого стану речовини, стабільність якого, очевидно, не залежить від його розміру. Ікосаедр можна уявити як систему тісно упакованих атомів з оболонковою структурою, де в центрі структури знаходиться атом (перша оболонка), оточений 12 найближчими сусідами (друга оболонка), які, в свою чергу, можуть бути оточені наступними оболонками, складеними з тісно упакованих атомів. Магічним числам відповідають структури з підвищеною стабільністю, де зовнішня оболонка повністю заповнена. Зв'язок між магічним числом n та кількістю повністю заповнених оболонок виглядає наступним чином:

$$n = \frac{10N^3 - 15N^2 + 11N - 3}{3} \quad (1.1)$$

Зазначені магічні числа $n = 1, 13, 55, 147, 309, 567$ відповідають структурі ікосаедра. Щодо об'ємно-центрованої кубічної ґратки, що може спостерігатися в кластерах інертного газу за певних умов, вона ґрунтується на додекаедрі. Магічні числа для додекаедра визначаються нижчезазначеним виразом, складаючи послідовність $n = 7, 29, 66, 118, 185$:

$$n = \frac{N(15N - 1)}{2} \quad (1.2)$$

1.2 Кластерні нанотехнології

Інтерес до дослідження кластерів не обмежується чисто фундаментальними проблемами, зв'язаними з установленням характеру переходу від молекулярного до конденсованого стану речовини. Кластери в останні роки знаходять своє застосування в мікроелектроніці. Так, створюючи потік кластерів визначеного розміру і напильюючи цей потік на

підшарок, технологи навчилися створювати на поверхні матеріалу області з поперечним розміром у кілька десятків нанометрів, електронні характеристики яких (концентрація носіїв, ширина забороненої зони та ін.) істотно відрізняються від параметрів підшарка. Тим самим реалізована можливість одержання р-n-переходу рекордно малих розмірів, що відкриває шлях для подальшої мініатюризації комп'ютерних пристроїв.

Кластерні джерела світла. В даний час активно розробляються газорозрядні джерела світла на основі кластерів. У таких джерелах, світлова віддача і ККД яких перевершують відповідні параметри традиційно використовуваних газорозрядних ламп, кластери тугоплавких металів (вольфрам, молібден і ін.) утворюються при конвективному русі металевого пара з нагрітої області, де він утворюється, у більш холодну область, де відбувається його конденсація. При визначених параметрах розряду інтенсивність світіння кластерів значно перевищує випромінювальні характеристики атомних часток, тому кластерне джерело світла є цілком конкурентоздатним приладом [5].

1.3 Частки, що містять лічене число атомів

Структура часток, що складаються з ліченого числа атомів, відрізняється від кристалічної структури тієї ж речовини в масивному стані. Дійсно, очікується, що для систем з далекодіючими центральними силами міжатомної взаємодії найбільш стабільними будуть щільні структури, у яких усі міжатомні відстані до найближчих сусідів приблизно рівні. Якщо простежити тепер за формуванням частки шляхом послідовного приєднання атомів, то одержимо, що найбільш щільними конфігураціями, що відповідають різному числу атомів, у порядку їхнього зростання є правильний трикутник, тетраedr, правильна біпіраміда, біпіраміда з

тетраедром на одній із граней (рис.1.2). Додаючи наступний, сьомий по рахунку, атом, можна побудувати ще один тетраедр на грані попереднього, причому якщо розмістити всі сімох атомів на відносно рівних відстанях, те отримана конфігурація має на один міжатомний зв'язок більше і виявляється більш стійкою. Такий 7-атомний декаедр, що характеризується симетрією п'ятого порядку, приведений на Рис. 1.2, лінія II.

Звичайно дискусія починається з 13-атомної частки, що представляє собою кубооктаедр, утворений центральним атомом і 12 найближчими сусідніми атомами для ГЦК ґратівки. Однак чисельні розрахунки з використанням потенціалу Леннарда - Джонса показали, що найбільш стабільної 13(атомною часткою є неспотворений правильний ікосаедр, що може бути отриманий релаксацією атомних координат ГЦК кубооктаедра. Цей процес полягає в повороті трикутних граней (кубооктаедра, що містять 12 твердих вісей, вільно зв'язаних у вершинах, щодо нормалей до їхньої поверхні (рис. 1.3, а). Оскільки 13-атомний кубооктаедр нестабільний як для потенціалу міжатомної взаємодії Леннарда - Джонса, так і потенціалу Морзе, перехід в ікосаедричну форму з виграшем енергії 17 % відбувається спонтанно. 13-атомний ікосаедр (див. рис. 1.1, лінія III) можна також побудувати додаванням атомів до 7-атомного декаедру (див. рис. 1.2, лінія II). Виконані обчислення хоча і підтвердили стабільність $N = 13$ ікосаедра, але показали не менш чим 987 інших конфігурацій, що мають енергії, близькі до мінімальної. У цих розрахунках здійснювався перебір конфігурацій, задаючи модельним потенціалом міжатомної взаємодії і мінімізуючи їхню енергію. Також знайдене велике число ізомерів для $N = 7 - 12$. Їхнє число значно зменшується, якщо замість потенціалу Леннарда - Джонса використовувати потенціал Морзе.

Якщо на кожній грані 13-атомного ікосаедра розташувати ще один шар атомів, вийде стабільний 55-атомний ікосаедр. Принципово цікавий, однак, проміжний випадок. Виявляється, що N -атомні частки, аж до $N = 50$, характеризуються не тільки монокристалічною ГЦК ґраткою, але також

утворюють політетраедричні структури. Додавання атомів наступних координаційних сфер до 55-атомного ікосаедру дає ряд 147, 561, 309 і т.д., тобто число атомів у ікосаедрі, що містить n координаційних сфер, дорівнює $Nn = 1/3 * (10n^3 + 15n^2 + 11n + 3)$. (Аналогічно для декаедра справедливе вираження $Nn = n/2 (15n - 1)$, що дає ряд 7, 29, 66, 118, 185 і т.і.).

Частки, що мають форму ікосаедра, можна представити у виді набору багаторазово сдвійникованих, незначно деформованих ГЦК кристаликів, що мають форму тетраедра. Оскільки всі зовнішні грані в таких тетраедрів належать сімейству щільноупакованих площин $\{111\}$, що володіють найменшою поверхневою енергією, то складені з них частки ікосаедричної форми також має поверхня, утворена цими площинами. Тому що

симетрія п'ятого порядку неприпустима для макрокристалів, утворення великих часток буде неминуче зв'язано з виникненням внутрішніх порожнеч чи внутрішніх пружних деформацій. Зі збільшенням розміру виграш енергії за рахунок спеціальним образом сформованої поверхні зменшується, тоді як її програш через зростання пружної деформації збільшується, що, у кінцевому рахунку, приводить до дестабілізації часток ікосаедричної форми.

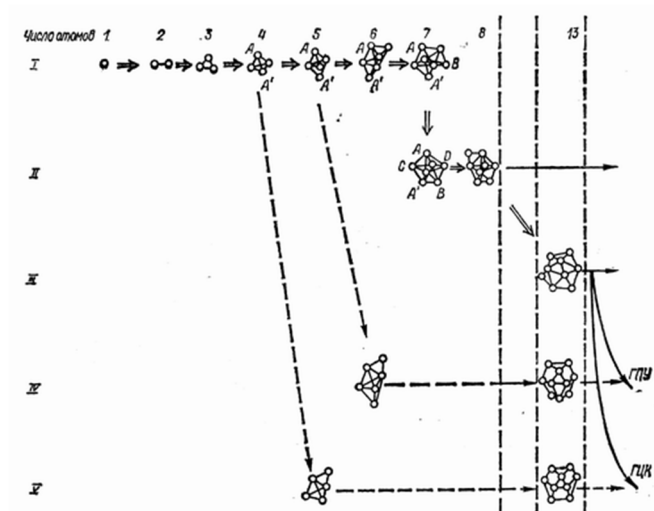
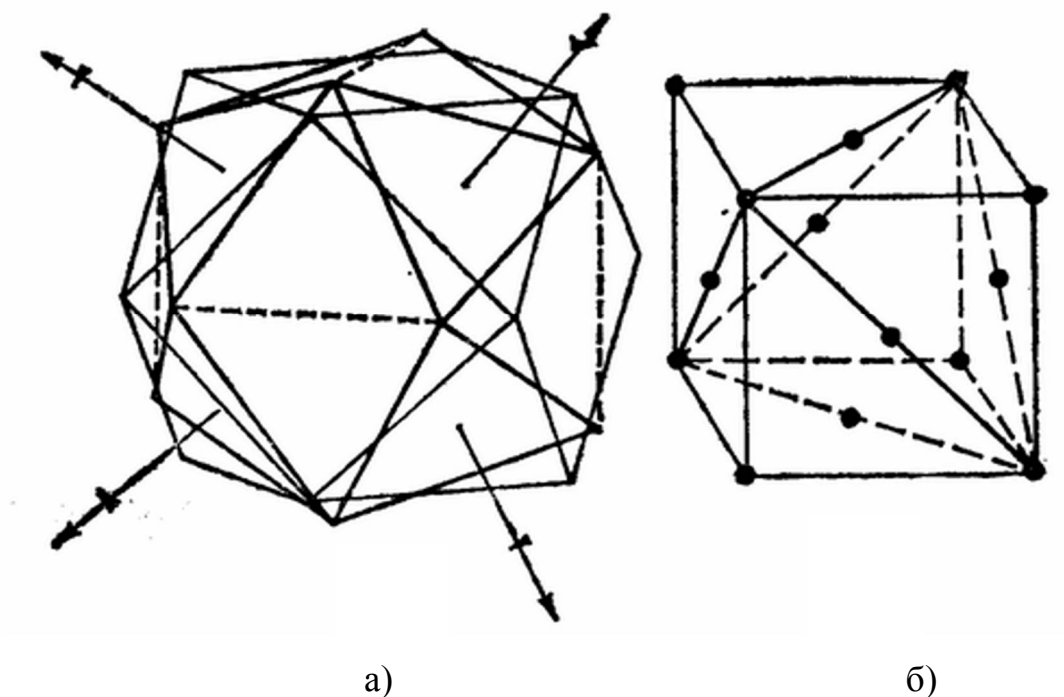


Рисунок 1.2 – формування часток шляхом послідовного приєднання атомів

Тому існує критичний розмір, вище якого частки пентагональної симетрії стають менш стабільними, ніж монокристалічні. Утворення монокристалічних часток меншого розміру з недеформованою ГЦК чи ГПУ ґратівкою малоймовірно, тому що їхнє формування вимагає проходження таких етапів (рис. 1.2, лінії IV і V), на яких один з атомів має лише два зв'язки, тобто утворюються конфігурації із симетрією аж ніяк не самої стабільної при даному числі атомів.



а – ікосаедр; б – тетраедр.

Рисунок 1.3 – Перетворення кубооктаедра в ікосаедр і вирізаний із фрагмента ГЦК ґратівки площинами $\{111\}$ тетраедр

В огранюванні монокристалічних часток із ГЦК ґратівкою з'являються вже площини з менш щільним упакуванням, яким відповідає більш висока поверхнева енергія. Запропонований метод визначення стабільної форми таких монокристалічних часток ґрунтується на тому, що малі частки мають структуру масивного кристала, а значить енергія, що приходить на

одиницю об'єму, залишається незмінною і критерієм стабільності є мінімум поверхневої енергії. Рівноважна форма кристалів, таким чином, істотно залежить від співвідношення енергій різних граней і не обов'язково відповідає сфері. Для демонстрації характерних рис обговорюваної моделі розглянемо ГЦК усічений октаедр, утворений площинами $\{111\}$ і $\{100\}$ (рис. 1.4). Якщо як наближену міру вільної поверхневої енергії використовувати повне число вільних валентних зв'язків поверхневих атомів, то з рис. 1.4 можна виділити чотири типи поверхневих атомів.

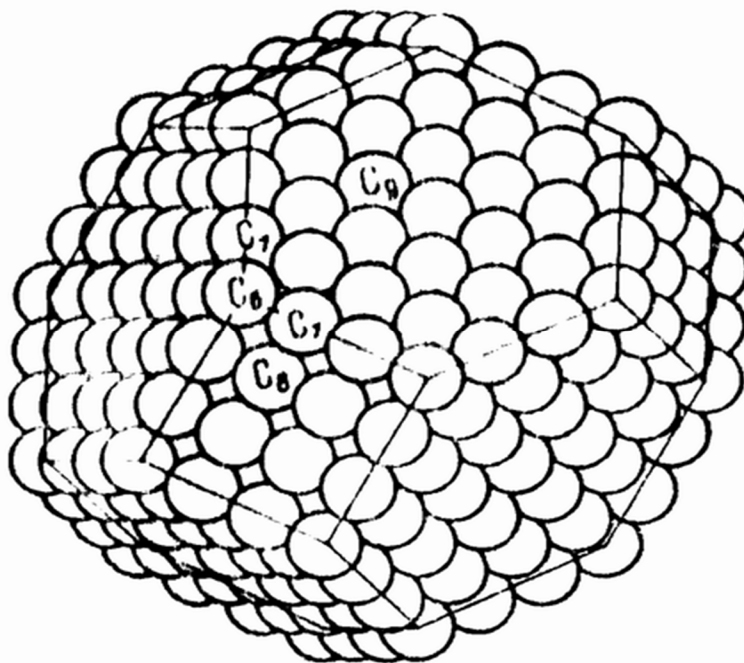


Рисунок 1.4 – Усічений октаедр, що характеризується ГЦК ґратівкою

Це атоми з координацією дев'яти осей C_9 на гексагональних $\{111\}$ гранях, атоми C_8 на квадратних $\{100\}$ гранях, атоми C_7 на ребрах і C_6 на вершинах. Відкладемо на рис. 1.4 по осі ординат відносини NC_j/N_s і N_s/N , де N_s — загальне число поверхневих атомів, і по осі абсцис діаметр d у безрозмірних одиницях, що визначалося як відношення діаметра сфери з обсягом N обсягів елементарного осередку, діленої на число атомів у ній, до

діаметра обсягу, що приходить на один атом. З цього малюнка видно, що найбільш значні зміни поверхні відбуваються для часток з діаметром менше 15 ($\sim 45 \text{ \AA}^0$ для золота), тоді як при діаметрі вище 100 ($\sim 300 \text{ \AA}^0$ для золота) поверхня складається в основному з C_9 і C_8 атомів у відношенні 4:1. Атоми C_7 і C_6 важливі тільки при дуже малих відносних діаметрах, що повинне приводити до округлення ребер і вершин. Для випадку ГЦК усіченого октаедра цей ефект скруглення повинний здійснюватися швидше за все сімействами площин $\{311\}$ і $\{110\}$, які забезпечують мінімальне збільшення числа вільних валентних зв'язків.

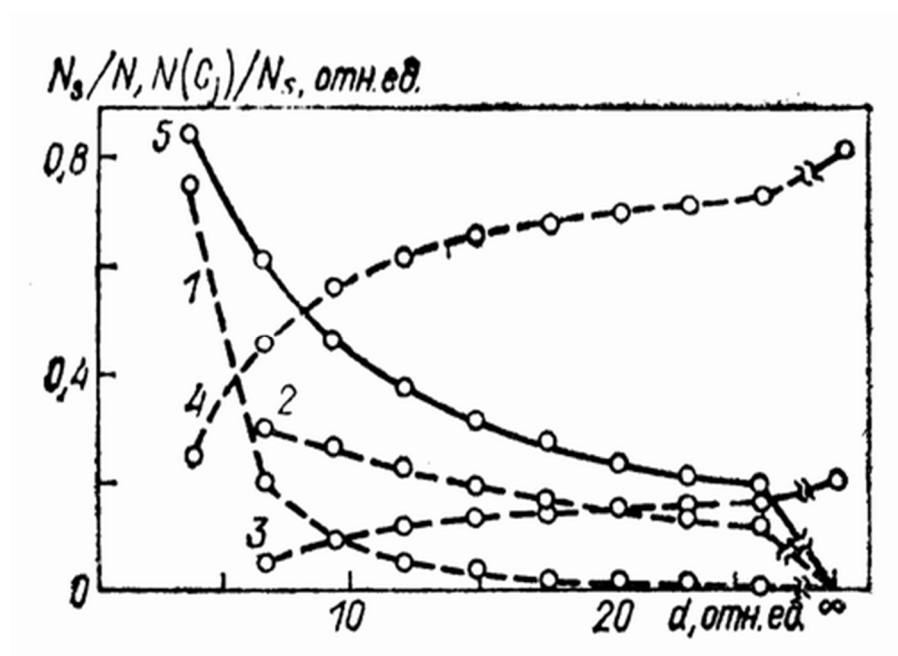


Рисунок 1.5 – Розмірні залежності числа атомів, що належать вершинам, ребрам, граням $\{110\}$ і $\{111\}$, а також їхньої суми, до загального числа всіх атомів усіченого октаедра з ГЦК ґратівкою

Висловлені тут теоретичні пророкування мають потребу в експериментальній перевірці, що, на жаль, не завжди легко здійснено[6].

1.4 Електронні властивості металевих кластерів

Дослідження фундаментальних властивостей нанорозмірних структур - квантових точок і ям, квантових ниток, кластерів - в останні роки одержали широкий розвиток. Це зв'язано в першу чергу з надіями фізиків і технологів по використанню результатів цих досліджень для створення нових матеріалів із заданими механічними, електричними, магнітними й оптичними властивостями, а також для розробки якісно нових мікроелектронних приладів (див., наприклад, серію статей у "Соросовському Освітньому Журналі" [7-9]).

Серед мікроскопічних об'єктів великий інтерес викликають кластери - утворення, що складаються з різного числа атомів - від одиниць до десятків і сотень тисяч, оскільки вони займають проміжну область між окремими атомами і твердим тілом і відповідно виявляють властивості, відмінні від тих і інших. Їхні фізичні характеристики істотно залежать від сорту вхідних у них атомів, від їхнього числа N , причому згладжування такої залежності з ростом N свідчить про перехід матеріалу з кластерного стану в об'ємне. Саме розуміння закономірності зміни цих властивостей дозволяє одержати не тільки фундаментальні знання про речовину, але і надалі використовувати їх у прикладних цілях.

Властивості мікрочастинок речовини як у вільному стані, так і в різних середовищах цікавили фізиків ще на зорі класичної фізики, коли вивчалися їх механічні й оптичні властивості. Досить згадати дослідження процесів конденсації і випари, властивостей композитних і дисперсних середовищ і ін. Однак саме в останні 10-15 років дослідження малих атомних комплексів, як експериментальне, так і теоретичне, вийшло на якісно новий рівень. Це зв'язано з тим, що експериментатори зуміли одержувати пучки кластерів визначеного складу, маси, заряду і вивчати структуру і різні процеси за участю практично окремого кластера. В даний час отримані і досліджуються

кластери найрізноманітнішого складу, починаючи від простих, однорідних по будівлі до утримуючих складні, багатоатомні молекули. При цьому виявлені нові дивні структури, зокрема нові алотропні форми існування речовини, серед яких найбільший інтерес представляють вуглецеві модифікації - фулерени [9].

Серед кластерів простих речовин особливе місце займають металеві кластери [10, 6]. Пильна увага до них пояснюється особливостями їхньої електронної структури, з одного боку, а з іншого боку - відносною простотою їхнього одержання для експериментальних досліджень. При цьому виявилось, що експериментальне вивчення їхньої електронної структури, оптичних властивостей, процесів взаємодії між собою і з іншими частками, процесів їхнього утворення і розпаду супроводжується застосуванням до них досить наочних теоретичних моделей і вже існуючих методів розрахунків у теорії багатьох тіл [11-14].

Початком сучасного етапу фізики металевих кластерів можна вважати відкриття оболонкової електронної структури в кластерів лужних і рідкоземельних металів [11, 12], що багато в чому нагадує оболонкову структуру атомних ядер. Виявлено вона була експериментально, коли вимірили залежність властивостей металевих кластерів від кількості атомів N у кластері. Так, для кластерів лужних металів, наприклад Na, були знайдені об'єкти, що володіють найбільшою стійкістю, тобто виявилось, що кластери з деякими магічними числами $N = 8, 18, 20, 34, 40, \dots$ мають найбільшу енергію зв'язку. Цей факт і був покладений в основу представлень про електронну структуру кластера, оскільки добре відомо, що серед атомів і атомних ядер найбільш стійкими виявляються ті системи, у яких визначені рівні енергії (оболонки) були заповнені. Таким чином, на підставі експериментально отриманої залежності електронної структури металевих кластерів від числа атомів N був зроблений висновок про визначену подібність внутрішньої структури металевих кластерів, атомів і атомних ядер, що виявляють періодичний характер зміни властивостей з ростом числа часток. Практично

одночасно з першими експериментальними результатами існування електронних оболонок у багатоатомних кластерах було отримано теоретично. В основу теоретичного підходу була покладена властивість валентних електронів металу залишати свої атоми (делокалізуватися) і утворювати зону провідності. Виявилося, що саме ці усупільнені електрони відповідальні за подібну енергетичну структуру кластера. Більш того, їхнє поведінку визначає більшість незвичайних колективних властивостей кластерів.

В даний час оболонкова модель електронної структури кластерів вважається загальноприйнятою, одержала підтвердження в теоретичних і експериментальних дослідженнях металевих кластерів, що містять від декількох одиниць до тисяч атомів [11-14].

1.5 Якісні представлення про електронну структуру

Які маютьесь фізичні підстави для використання оболонкової моделі?

Добре відомо, що енергетичний стан електронів ізольованого атома, поле якого в першому наближенні можна вважати центральносиметричним, визначається набором квантових чисел (у зневазі спином електрона): головним квантової n , орбітальним квантової l і магнітним квантової m . Електрони, що знаходяться в станах з однаковими значеннями n і l , мають однакові енергії й утворюють оболонку (чи підоболонку). Ці оболонки досить добре розділені просторово й енергетично (рис.1.6). При зближенні двох атомів електронна структура кожного з них перетворюється: дискретні рівні енергії зрушуються, розщеплюються, групуються. Частина електронів, що знаходяться на верхніх рівнях, може усупільнюватися (рис. 1.6), при цьому вони рухаються по всьому об'єднаному обсязі двох атомів. Коли число атомів збільшується, те збільшується число усупільнених електронів. У

нескінченно великому твердому тілі утвориться зона провідності, у межах якої електрони можуть мати будь-яку енергію (суцільний спектр) і поводитися подібно вільним часткам. У кластерах же, що мають кінцеві і досить малі розміри, ці електрони знаходяться в обмеженому просторі, обумовленому областю розташування позитивно заряджених іонів. Останні створюють потенційну яму з досить складним профілем (рис. 1.6), у якій, впливаючи квантовій механіці, утвориться нова система дискретних рівнів. Енергетичний спектр усупільнених електронів визначається розмірами і формою кластера і взаємним розташуванням атомів у ньому. Коли всі стани визначеного рівня енергії заповнюються електронами (утвориться замкнута оболонка), кластер являє собою найбільш компактну систему з найбільшою енергією зв'язку.

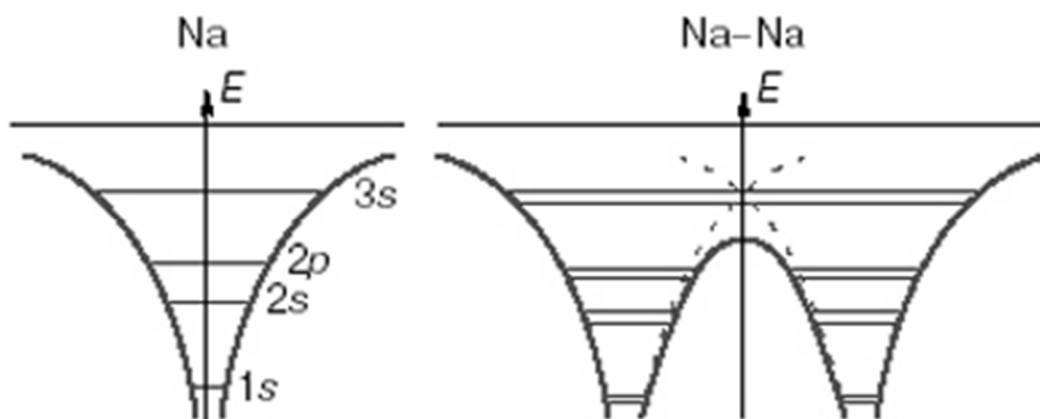


Рисунок 1.6 – Спрощена схема енергетичних рівнів ізолюваного атома Na та кластера з двох атомів натрія

Припущення про повну делокалізацію валентних електронів і атомів у кластері цілком погодиться з результатами точних розрахунків, що показали, що міжатомні відстані, що відповідають рівноважним положенням атомів у металевих кластерах, наприклад 3,5-4 ат. од. для Na-Na, менше середнього радіуса зовнішньої 3s-оболонки ізолюваного атома Na бг з = 4,21 ат. од. Це

означає, що $3s$ -електрони натрієвого кластера стають загальними для всіх його атомів, тому що їхні хвильові функції перекриваються в значній області. При цьому валентні електрони атомів лужних металів можна вважати слабозв'язаними в порівнянні з електронами внутрішніх оболонок. Так, наприклад, потенціали іонізації зовнішньої $3s$ - і наступної за нею внутрішньої $2p$ -оболонок атома Na рівні відповідно 5,21 і 47,29 еВ. Таким чином, валентні електрони досить добре відділені від глибоких електронів і можуть бути розглянуті від них окремо як частки, що поширюються в потенційному (електричному) полі, створеному ядрами і внутрішніми електронами.

Модель желе. Квантово-хімічні розрахунки з урахуванням конфігурації іонної ґратівки проводилися тільки для дуже маленьких кластерів (з числом атомів $N = 3-8$) [11]. Результати цих робіт показали, що електронна структура дійсно залежить від геометрії іонного кістяка (тобто системи іонів із заповненими внутрішніми електронними оболонками). Однак для великих N багатоцентрова задача з точним обліком взаєморозташування іонів стає важкорозв'язувальною для її рішення необхідно використовувати наближені методи теорії багатьох тіл, які б адекватно описували основні властивості кластерів.

У більшості сучасних теоретичних підходів використовується модель желе [11-14], суть якого полягає в тому, що кластер, що містить N атомів, прийнято розглядати як дві квазінезалежні підсистеми: систему валентних електронів і систему позитивних іонів кістяка. Усупільнені валентні електрони рухаються в середнім полі, створюваному всіма іонами кластера. У першому наближенні можна не враховувати складну іонну структуру кора, замінивши позитивні іони кістяка усередненим тілом некомпенсованого заряду, вважаючи його розподіл $n(r)$ однорідним і сферично-симетричної (рис. 1.7). У рамках звичайної електростатики неважко порахувати потенціал, створюваний рівномірно зарядженою кулею радіуса R (рис. 1.7) в залежності від відстані до центра кулі r :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{Ne^2}{2R} \left(3 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) & , r \leq R \\ \frac{Ne^2}{r} & , r > R \end{cases} \quad (1.3)$$

Тут N_e - повний заряд кулі (у випадку одновалентних лужних металів число вільних електронів дорівнює числу атомів у кластері N), радіус кластера R розглядається як параметр теорії і змінюється в залежності від числа атомів, що містяться в ньому, N за законом $R = r_s N^{1/3}$, де r_s - середня відстань між атомами в об'ємному металі.

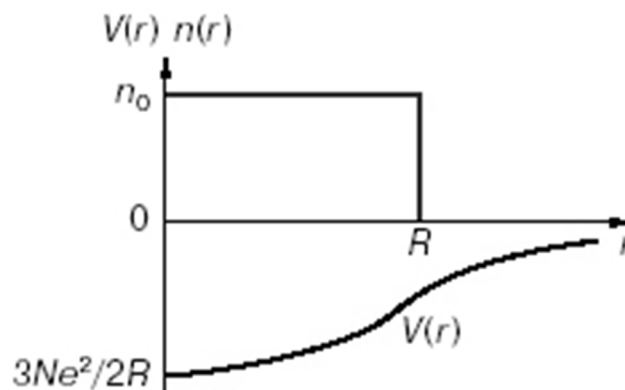


Рисунок 1.7 – Густина розподілу додатнього заряду $n(r)$ та створюваний ним потенціал $V(r)$ для металевого кластера в рамках звичайної моделі желе

У рамках такої моделі усупільнені електрони знаходяться в центральносиметричному полі, в якому, виходячи з квантової механіки, енергетичний стан частки, так само як і в атомі, характеризується трьома квантовими числами: n_r , l , m . Тут тільки головне квантове число n звичайно замінюється на радіальне квантове число n_r , що зв'язано з першим співвідношенням $n = n_r + 1$. Електрони з однаковими значеннями n_r і l мають однакові енергії й утворюють оболонку (чи підоболонку). У випадку, коли число атомів у кластері N відповідає заповненню чергової електронної

оболонки, енергія зв'язку системи збільшується, подібно потенціалу іонізації в атомах із замкнутими оболонками. Однак порядок проходження рівнів у металевих кластерах істотно інший, чим в атомах. Основна відмінність потенціалу, у якому рухаються електрони в кластері, полягає в тому, що діаметр "ядра" R (позитивного кора) металевого кластера порівнюємо з загальним розміром кластера. Крім того, відсутня сингулярність потенціалу $1/r$ на початку координат, тобто звертання його в нескінченність при $r \rightarrow 0$. У силу цього більш вигідними стають рівні енергії електронів з великими орбітальними моментами l і порядок проходження оболонок ближче до заповнення енергетичних рівнів у ядрах. При цьому розміри електронної хмари можуть істотно перевищувати розміри іонного кора, що особливо помітно для металевих кластерів з невеликими N . Таким чином, металеві кластери мають електронну шубу, що екранує кластер від зовнішніх впливів. Саме тому делокалізовані електрони, що утворюють оболонки, і визначають властивості металевих кластерів як квантової системи.

Узагалі говорячи, електрони, поміщені в подібну потенційну яму, не вільні, а взаємодіють один з одним, тому середній потенціал, що діє на окремий електрон, відрізняється від потенціалу, створюваного тільки позитивним кором (рис. 1.7). Врахування міжелектронної взаємодії приводить до зміни електронного спектра, однак, як і у випадку атомів, енергії одночасткових станів приблизно можна характеризувати тими ж квантовими числами, якщо сферичність кластера залишається досить високою.

У рамках моделі желе були проведені численні розрахунки електронної структури металевих кластерів, у тому числі і з урахуванням взаємодії між валентними електронами [11-14] (див., наприклад, рис. 3.3, 3.4). Вони вперше дозволили пояснити факт найбільшої стійкості кластерів лужних металів з магічними числами атомів, при яких енергія зв'язку кластера зростає. Ці магічні числа, рівні $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, \dots$, відповідають заповненню ядерних електронних оболонок [11-14]: $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^{14}, 2p^6, 1g^{18}, 2d^{10}, 1h^{22}, \dots$, де числа 1, 2, $\dots$ позначають радіальне квантове

число nr , букви $s, p, d, f, g, h, \dots$ відповідають орбітальним числам $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, а числа над буквами показують можливе число електронів в оболонці.

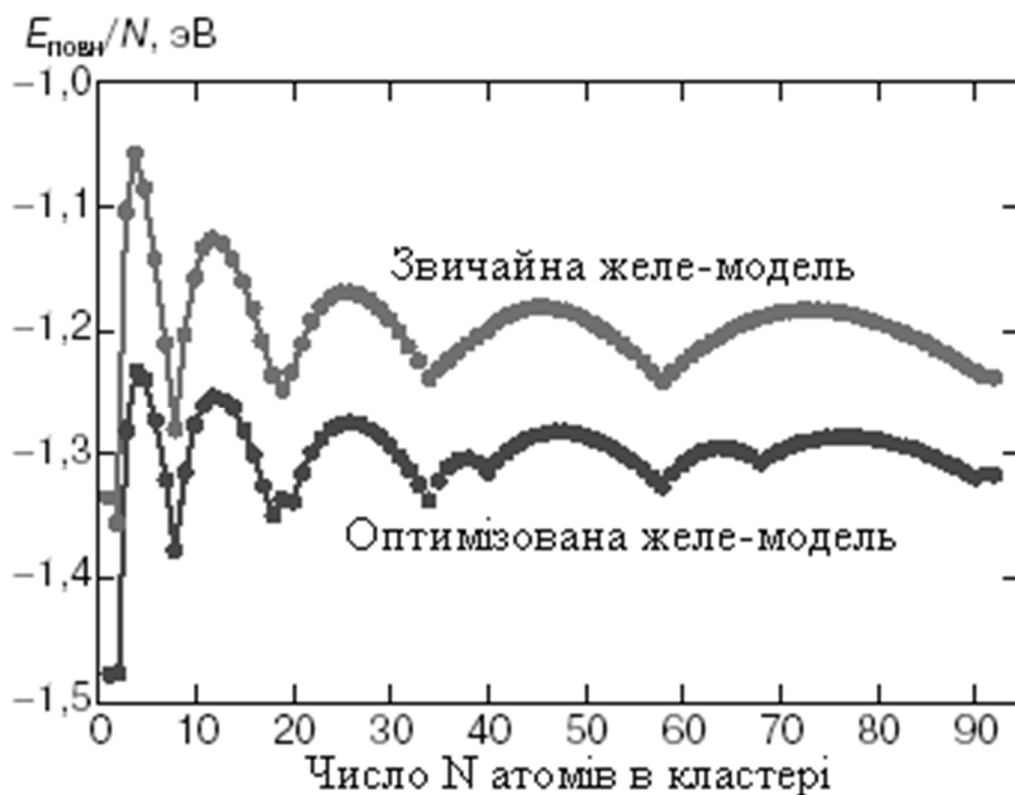


Рисунок 1.8 – Повна енергія кластера, яка приходить на один атом $E_{\text{повн}}/N$ як функція розміру кластера. Приведені результати обчислень за звичайною та оптимізованою моделями желе

При цьому виявилось, що основні властивості металевих кластерів задовільно описуються сферичною моделлю іонного кістяка, хоча форма багатьох з них і відрізняється від форми зарядженої кулі.

Звичайно, подібний підхід не позбавлений недоліків з погляду чисто мікроскопічної теорії, тому що крім зроблених виправданих наближень багато обчислень містять емпіричні параметри, наприклад середня відстань між атомами в металевому кластері. Важливим етапом у теоретичному дослідженні є також вихідний вибір конфігурації рівноважного основного стану системи часток. Характер взаємного розташування атомів повинний

істотно змінювати енергію електронної системи, і при цьому грати кластера кінцевого розміру можуть мати структуру, відмінну від структури об'ємного матеріалу, оскільки роль приповерхнього шару значно вище, та й виникнення електронних оболонок, розподіл електронної щільності можуть впливати на іонну щільність і перерозподіляти її.

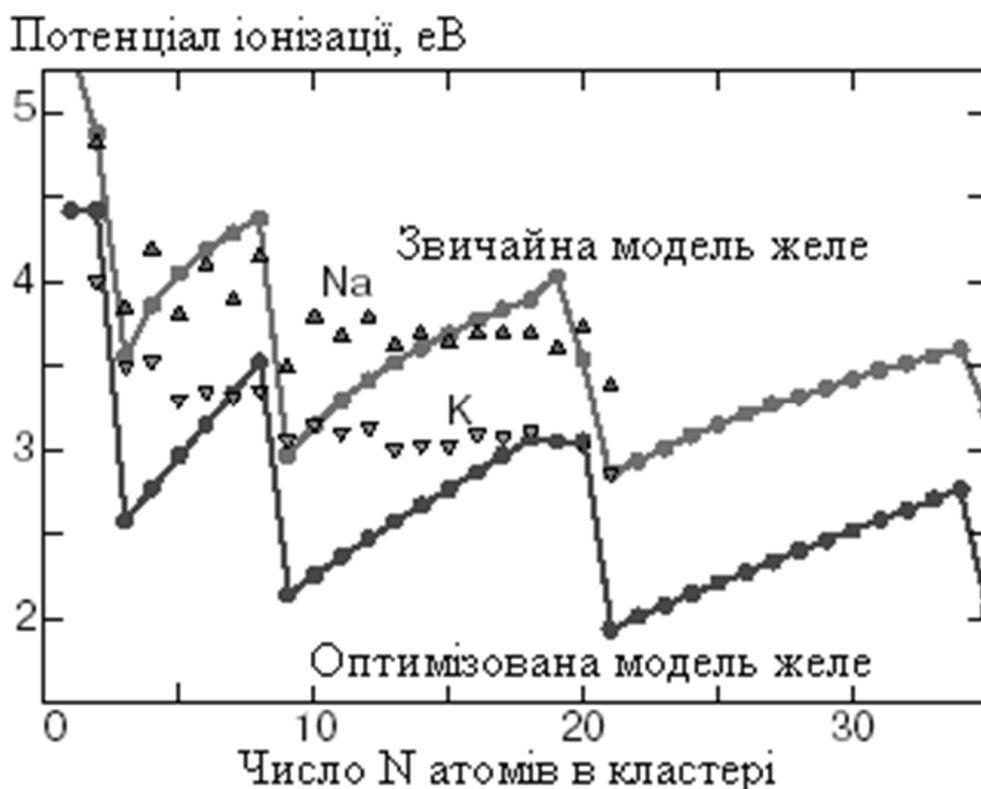


Рисунок 1.9 – Одноелектронні потенціали іонізації розраховані в рамках звичайної та оптимізованої желе-моделі, та експериментальні дані для натрієвих та калієвих кластерів

Щоб врахувати ця обставина, у рамках моделі желе вводять більш складний згладжений розподіл щільності позитивного заряду і потім варіюють параметри цієї функції для того, щоб знайти таку, при якій досягається мінімум сповненої енергії кластера. У граничному випадку розглядається так названа оптимізована модель желе, у якій ця функція взагалі не задається, а підбирається відповідно до щільності електронів за

умови абсолютного мінімуму сповненої енергії. Для досягнення цієї умови виявилось [13, 14] необхідним, щоб у кожній крапці кластера електронна й іонна щільності були в точності однакові. Цікаво відзначити, що при цьому пряма електростатична взаємодія між електронами цілком компенсується електростатичною взаємодією з позитивним зарядом. Єдиною силою, що утримує подібний кластер, є обмінна взаємодія між електронами. Така модель, що описує як би ідеальне желе позитивно зарядженого кора, дає нижні границі у визначенні енергетичної структури металевих кластерів. Вона визначила винятково важливу роль обмінної взаємодії між усупільненими електронами в стабільності кластерів, хоча не може претендувати на повний опис реальної кластерної системи.

На рис. 1.8 і 1.9 приведені результати деяких обчислень у рамках моделі желе й експериментальні дані для сповненої енергії й одноелектронних потенціалів іонізації кластерів Na і K [15].

2 КУЛОНІВСЬКА НЕСТІЙКІСТЬ ЗАРЯДЖЕНИХ МЕТАЛЕВИХ КЛАСТЕРІВ

Пропонується модель кулонівської нестійкості заряджених металевих кластерів відмінна від класичної схеми Релея. Двокомпонентна модель металевого кластера в квазікласичному наближенні дає різні критичні заряди в залежності від знака. У випадку невеликих кластерів варто врахувати квантування електронного спектра. Це зроблено для кластера у формі кубика. На підставі моделі дана інтерпретація кулонівської нестійкості негативно заряджених кластерів золота та срібла, що спостерігається в експерименті.

Задача про знаходження критерію стійкості зарядженої сферичної краплі вирішувалася Релеєм (Rayleigh). Нестійкість виникає при таких значенні надлишкового заряду Q , при якому сфера витягається в сфероїд, а потім розривається. У цьому підході куляста форма відповідає екстремуму суми електростатичної і поверхневої енергії краплі

$$U = Q^2 / 2C + \sigma A, \quad (2.1)$$

де C – електрична ємність краплі, A – площа її поверхні, σ – поверхневий натяг. Критичний заряд визначається умовою $X=1$, де X – відношення електростатичної енергії до подвоєної поверхневої енергії. Недавно цей критерій ($X=1$) уперше підтверджений експериментально в [16] для мікронних крапельок етиленгликоля ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$).

Результат Релея виражається формулою [17]

$$Q_{\text{Rayl}} = (16\pi R^3 \sigma)^{1/2}. \quad (2.2)$$

Знак заряду в цьому формулюванні невизначене і вираження (2.2) «симетрично» за знаком заряду.

Аналіз експериментальних даних по кулонівському вибуху заряджених металевих кластерів [18] указує на наявність асиметрії за знаком граничного зарядження. Крапелька, наприклад, металу може містити або надлишкове число електронів $\Delta N_{Rayl}^e = Q_{Rayl}$, або надлишкове число іонів $\Delta N_{Rayl}^i = Q/Ze$, Z – валентність металу, e – елементарний позитивний заряд. У даній роботі пропонується розглядати кластер як двокомпонентну електрон-іонну систему.

2.1 Квазікласичне наближення

Нейтральна кулька містить $ZN_e = N_i = N$ – атомів. Кулька буде утримувати ΔN "надлишкових" електронів, якщо його стан з числом електронів $ZN_e + \Delta N - 1$ відповідає велика повна енергія. Назвемо критичним ΔN_e^* число електронів, для якого

$$\Delta E(\Delta N_e^*) = E_{ZN_e + \Delta N_e^* - 1} - E_{ZN_e + \Delta N_e^*} = -\mu_e - e^2(2\Delta N_e^* - 1)/2R = 0, \quad (2.3)$$

де $R = N^{1/3}r_0$, r_0 – середня відстань між іонами. Тоді для критичного числа надлишкових електронів одержуємо

$$\Delta N_e^* = -\mu_e R / e^2 + 1/2 = W_{e0} R / e^2 + (1/2 - \mu_{e1} / 2), \quad (2.4)$$

де $-\mu_{e0} = W_{e0}$ – робота виходу електрона з плоскої поверхні, μ_{e1}/R – квазікласична розмірна поправка до електронного хімічного потенціалу. Енергія прилипання $EA \equiv \Delta E(\Delta N_e)$ при $\Delta N_e \rightarrow \Delta N_e^* \Delta N_e^* + 1$ – г. електрона змінює знак.

Цікаво відзначити, що критичний заряд навіть для часток, що містять більш тисячі атомів, не перевищує декількох одиниць. Це зв'язано з тим, що

надлишкові електрони розподіляються по поверхні часток, унаслідок чого виникає сильне кулонівське відштовхування між окремими частинами заряду (“самодія”). Цього не відбувається при утворенні негативних іонів окремими атомами і молекулами, у яких надлишковий електрон не колективізується. Якщо екстраполювати розраховані Чіні [19] для Na значення енергії прилипання до $EA(R)=0$ те $\Delta N_e = 1$ при $R \approx 6a_0$. Наш розрахунок дає для Na близький результат $R(\Delta N_e^* = 1) \approx 7a_0$, a_0 – борівський радіус.

При позитивних значеннях $\Delta N_e > \Delta N_e^*$ – частка перезаряджена електронами. Від вільних станів електрон, що знаходиться на частці, відділений бар'єром і може бути зв'язаний якийсь час. Його час життя буде визначатися конкретними умовами в нерівноважній системі.

Розглянемо позитивно заряджену краплю провідної рідини, наприклад, металу, що містить ZN_e електронів і $N_i + \Delta N_i$ іонів. Її енергію $E^{N_i + \Delta N_i}$ можна зв'язати з повною енергією нейтральної краплі:

$$E^{N_i + \Delta N_i} = E^{N_i} + \Delta N_i \mu_i + (eZ\Delta N_i)^2 / 2R . \quad (2.5)$$

Як і в (2.5) основна залежність від R дається членом, що описує розштовхування надлишкового заряду. Зміна енергії, зв'язана з відривом одного з іонів, дорівнює

$$\Delta E(\Delta N_i) = E^{N_i + \Delta N_i - 1} - E^{N_i + \Delta N_i} = -\mu_i - e^2 Z^2 (2\Delta N_i - 1) / 2R \quad (2.6)$$

Частки з зарядом $+eZ\Delta N_i$ можуть існувати лише, якщо $\Delta E(\Delta N_i) > 0$. Для критичного заряду у випадку позитивно зарядженої краплі маємо:

$$\Delta N_i^* = W_{i0} R / (Ze)^2 + (1/2 - \mu_{i1} / (Ze)^2) , \quad (2.7)$$

де $-\mu_{i0} = W_{i0}$ – робота виходу іона з плоскої поверхні, а $R = (N_i + \Delta N_i)^{1/3} r_0$. Якщо $\Delta N_i > \Delta N_i^*$, то кластер викидає зайвий іон, переходячи в стан з меншою енергією. Такий підхід відповідає розгляду краплі як двокомпонентної електрон-іонної системи з відповідними хімічними потенціалами. Роботу виходу іона за допомогою циклу Борна можна виразити через потенціали іонізації одного атома, теплоту випару атома (енергію чи сублимації енергію когезії) q_0 , роботу виходу електрона W_{e0} :

$$W_{i0} = q_0 + \sum_{\zeta} IP(\zeta) - \zeta W_{e0} \quad (2.8)$$

де ζ – ступінь іонізації атома, $\zeta \leq Z$. У випадку свинцю: $q_0 = 1.5$, $W_{e0} = 4.0$, $IP(1) = 7.4$ еВ, що дає $W_{i0} = 5.3$ еВ. Для $R = 12a_0$ критичний заряд ΔN_i^* виявляється рівним $+2.8$ е. Це непогано погодиться з результатами вимірів [20] і результатами більш складних розрахунків [18]. Визначимо критичний заряд для натрієвих кластерів. Для натрію $q = 0.9$, $W_0 = 2.3$, $IP(1) = 5.1$, і $W_{i0} = 3.7$ еВ. Якщо $R = 12a_0$ то $\Delta N_i^* = 2.1e$ [21].

Даний підхід припускає незмінність форми кластера при його зарядженні. Вираження (2.4) для ΔN_e^* і (2.7) для ΔN_i^* враховують і розрізняють емісію або електрона, або іона. Це обумовлено тим, що енергія краплі при її зарядженні змінюється не тільки на величину $(eZ_a \Delta N_a)^2 / 2C$, а на $\Delta N_a \mu_a + (eZ \Delta N_a)^2 / 2C$, (індекс $a = e, i$), що означає необхідність витрати енергії для внесення чи електронів іонів у краплю, а потім енергії для перерозподілу надлишкового заряду по поверхні. Таким чином, пропонується альтернативний механізм нестійкості зарядженої краплі, тобто при зарядженні повинна переважно реалізовуватися не релеївська схема, а одностаткова емісія [22, 23]. Оцінки показують, що $\Delta N_{Rayl} > \Delta N_i^* > \Delta N_e^*$. У кластерах, що складаються з десятків атомів, введення електронного

хімічного потенціалу є некоректною процедурою внаслідок квантування електронного спектра.

Зупинимось коротко на експерименті [20], у якому було досліджене явище кулонівського вибуху заряджених кластерів Pb. При надзвуковому витіканні насиченої пари Pb, його розширення й охолодження стимулює процес конденсації атомів у кластери. Кластерний пучок, перетинаючись з електронним пучком порівняно великої енергії, іонізується, втрачаючи електрони. Потім струмінь іонізованої пари попадає у массаналізатор.

Вимірювалася залежність інтенсивності сигналу від часу (рис 2.1).

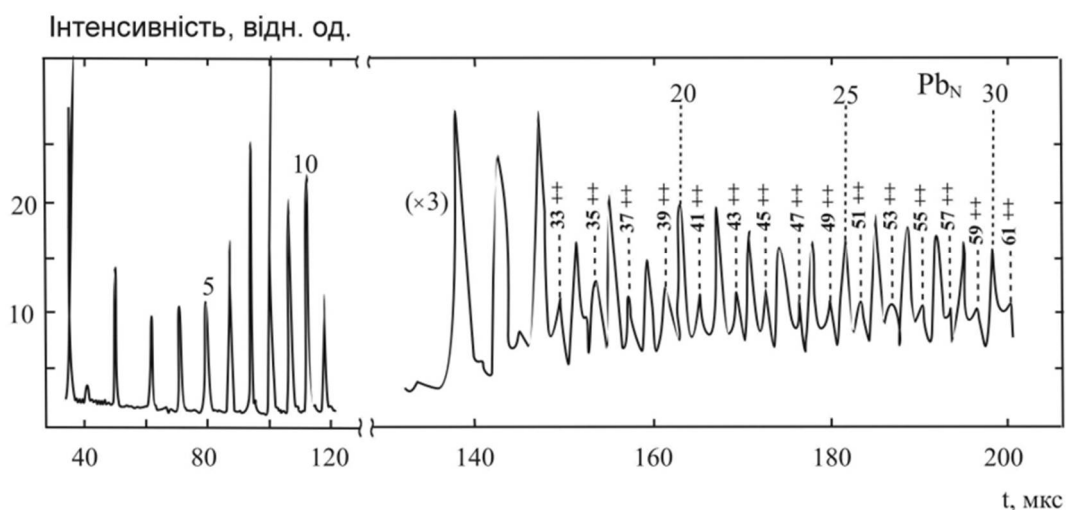


Рисунок 2.1 – Типовий мас-спектр кластерів Pb

Над піками проставлене число атомів в одно - та двозаряджених кластерах Pb(N)

По суті справи це залежність числа заряджених кластерів від їхніх розмірів (маси). Як впливає з рис. 2.1, існує критичний розмір кластера (критичне число вхідних у нього атомів), починаючи з якого двозарядні кластери стають стійкими і виявляють себе в массаналізаторі. А це і є прямим свідченням існування критичного надлишкового заряду, що може удержати частка. [23].

2.2 Квантування спектра

Зручною формою для визначення спектра електронів є кубик обсягом $V = a^3$. Потенційне поле усередині кластера зручно представити у виді прямокутної потенційної шухляди глибиною $U_0 < 0$

$$-U_0 = W_{e0} + \varepsilon_F^0 \quad (2.9)$$

і шириною a по трьох координатах. Потенціал зовні шухляди дорівнює нулю. ε_F^0 – енергія Фермі виродженої електронної рідини, $\varepsilon_F^0 = \hbar^2 (3\pi^2 \bar{n})^{2/3} / 2m$, $\bar{n} = 3Z / 4\pi r_0^3$ – концентрація електронів. Вираження (2.9) відповідає положенню дна зони провідності в напівнескінченному металі.

Розмірною залежністю положення дна ями зневажаємо.

Дозволені рівні (кінетичні енергії електронів) представляють дискретний спектр, $\varepsilon_{n_{xyz}} = \varepsilon_{n_x} + \varepsilon_{n_y} + \varepsilon_{n_z}$. Компоненти хвильових векторів знаходяться рішенням рівнянь:

$$k_n a = n\pi - 2 \arcsin(k_n / k_0) , \quad (2.10)$$

де $n \equiv n_x, n_y, n_z$, а n_x, n_y, n_z – цілі числа, $\hbar k_0 = (-2mU_0)^{1/2}$, m – маса електрона. Для кластера-кубика з нескінченно високими стінками це вираження зводиться до $\varepsilon_{n_{xyz}}^\infty = \hbar^2 \pi^2 n_{xyz}^2 / 2ma^2$, де $n_{xyz}^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$.

Рішення рівняння (2.9) для великих кубиків можна записати в аналітичному виді, по теорії збурювань. Для цього представимо, наприклад, для одного з компонентів хвильового вектора

$$k_{n_x} = k_{n_x}^\infty + \Delta k_{n_x} , \quad \xi \equiv |\Delta k_{n_x} / k_{n_x}^\infty| \ll 1, \quad (2.11)$$

де $k_{n_x}^\infty = \pi n_x / a$ рішення відповідне нескінченне глибокій ямі ($\hbar k_0 \rightarrow \infty$) тієї ж ширини. Підставляючи (2.11) у (2.10), одержимо вираження

$$\sin(-\Delta k_{n_x} a / 2) = k_{n_x} / k_0 \approx k_{n_x}^\infty / k_0 < 0 .$$

Звідси в першому наближенні $\xi = -2 / ak_0$, а спектр буде визначатися як

$$\varepsilon_{n_{xyz}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} [1 + 2\xi + O(\xi^2)] n_{xyz}^2 \quad (2.12)$$

Число електронів N_e у нейтральному кубу з однієї сторони задається числом атомів і валентністю, а з іншого боку - визначається сумою $\sum_{n_{xyz}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n_{xyz}})$ по всіх заповнених станах з обліком дворазового спінового виродження. Розподіляючи електрони по рівнях, знаходимо верхнє зайняте (highest-occupied) стан $\varepsilon^{ho} < 0$. Потенціал іонізації кластера-кубика можна визначити як

$$IP = -\varepsilon^{ho} + e^2 / 2C , \quad (2.13)$$

приймавши за ємність радіус еквівалентної сфери $C = R$ з умови $a^3 = 4\pi R^3 / 3$.

2.3 Результати розрахунків

На рис.2.2 приведена розмірна залежність потенціалу іонізації, розрахованого по (2.12) для кластерів Au. Пунктиром позначене наближення (2.11). Уже для сотні атомів наближені обчислення спектра по (4.11) дають цілком задовільні результати. Розрахунки, виконані для діапазону $N = (10,$

3000), указують на істотну роль квантування спектра навіть для дуже великих кластерів.

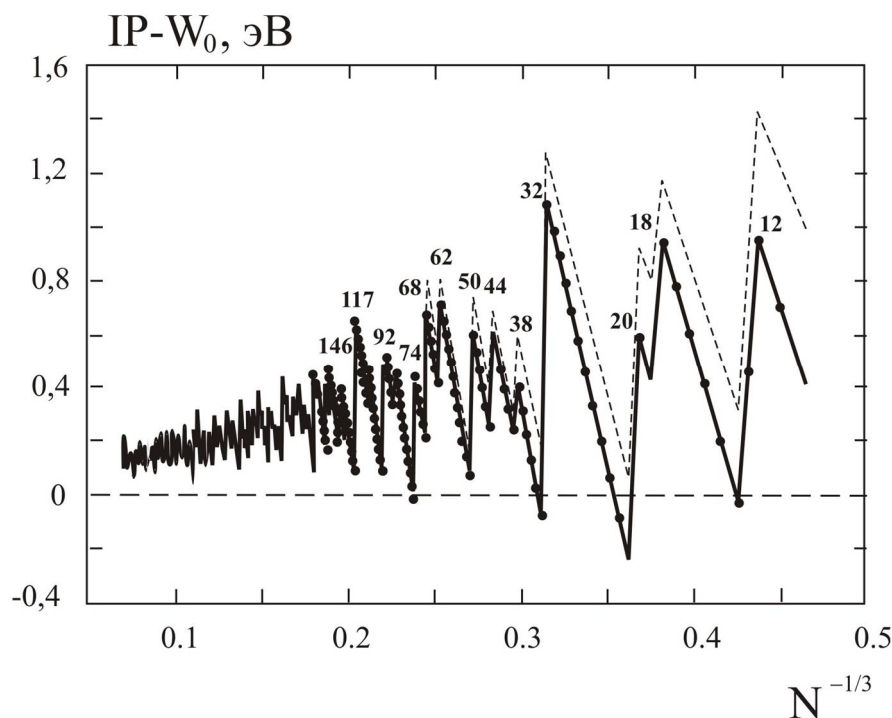


Рисунок 2.2 – Розмірна залежність першого потенціалу іонізації (2.13) кластерів Au: розрахунок зі спектром, знайденим з рішення (2.10) – суцільна лінія, у рамках наближення (2.12) – штрихова. Зверху проставлені числа атомів у кластері

Недавно в мас-спектрометрі [9] виміряні критичні розміри (числа атомів N) кластерів, при яких можливе існування заряджених кластерів золота Au_N^{-3} ($N = 54$) і срібла Ag_N^{-2} ($N = 27$) за умови прилипання до них 3-х і 2-х надлишкових електронів. Ця задача зворотна тієї, котра розглянута вище: задано ΔN_e^* , і потрібно знайти відповідне значення R (чи N).

Формула Релея (2.1) дає приблизно вдвічі менші значення: $N \approx 27$ і 12, відповідно. Для цих оцінок були використані емпіричні дані: $W_{e0} = 4.23, 4.23$ еВ, $r_0 = 3.01, 3.02$ a_0 , $\sigma = 1134, 780$ ерг/див² для Au і Ag, відповідно. З огляду на дискретність спектра, подальший аналіз варто проводити на основі

вираження для енергії прилипання EA одного надлишкового електрона в нижнє незайняте (lowest-unoccupied) стан ε^{lu} спектра

$$EA = -\varepsilon^{lu} - e^2 / 2R . \quad (2.14)$$

Для довільного числа електронів

$$\Delta E(\Delta N_e^*) = -\varepsilon^{lu} - e^2(2\Delta N_e^* - 1) / 2R . \quad (2.15)$$

Приймаючи $\Delta N_e^* = 3$ і 2 для Au і Ag , відповідно, і змінюючи N , домагаємося $EA = 0$. При цьому варто врахувати, що $\varepsilon^{lu} \equiv \varepsilon^{lu}(N_e, \Delta N_e)$. На рис.4.3 приведена розмірна залежність енергії прилипання обчислена по (2.14) і по (2.3). Перетинання її з горизонтальною віссю вказує на шукане значення N . Для обчислення квазікласичної залежності енергії прилипання використовувалося значення $\mu_{el} = 0.1 \text{ eV} \times a_0$ [10]. Як видно з рис. 2.3 квазікласична залежність дає кращий збіг з експериментом, чим формула Релея, але все-таки її точність недостатня. У той же час облік квантування рівнів у (2.13) чудово описує величини, що спостерігаються.

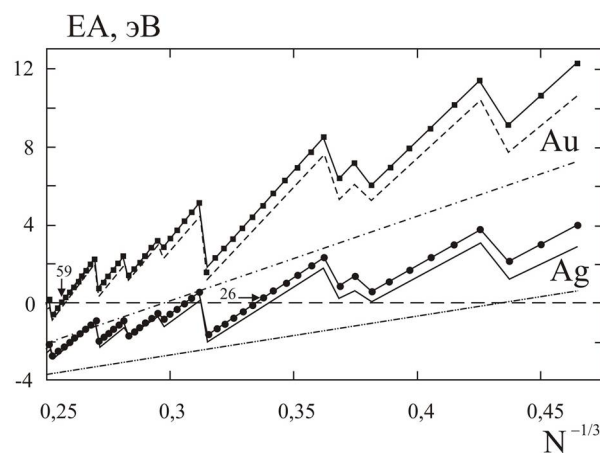


Рисунок 2.3 – Розмірна залежність енергії прилипання електронів (4.14) кластерів Au_N^{-3} і Ag_N^{-2} (позначення такі ж, як і на попередньому малюнку)

Частина даних для графіків розраховується за допомогою програми, яка написана на язиці програмування C++. Інші розрахунки та побудова графіків виконані за допомогою Excel. Текст програми, представлений у додатку А. Використовуючі програму обчислюються такі дані як:

- U_0 , eV – глибина потенційної ями;
- a , a_0 – сторона кластера кубіка (ширина прямокутної потенційної ями);
- $E_{IP}(\epsilon_{ho})$, eV – верхній зайнятий рівень;
- W , eV – робота вихода електрона з плоскої поверхні;
- IP , eV – потенціал іонізації;
- n_{max} – кількість реальних заповнених рівнів.

Вихідними даними для моделі є:

- W_0 – робота вихода електрона з плоскої поверхні метала, визначена експериментально, для Au вона дорівнює 4,3 eV;
- r_s – середня відстань між електронами, дорівнює 3,01 a_0 .

ВИСНОВКИ

В цій дипломній роботі представлена модель кулонівської нестійкості заряджених металевих кластерів, яка відрізняється від класичної схеми Релея. Двокомпонентна модель металевого кластера в квазікласичному наближенні дає різні критичні заряди в залежності від знака. У випадку невеликих кластерів враховується квантування електронного спектра. Це все зроблено для кластера у формі куба. На основі моделі дана інтерпретація кулонівської нестійкості від'ємно заряджених кластерів золота та срібла, які спостерігаються в експерименті.

У ході виконання дипломної роботи були отримані потенціал іонізації та критичні електронні заряди для Au та Ag. Не так давно в мас-спектрометрії були виміряні критичні розміри (числа атомів N) кластерів, при яких можливе існування кластерів золота Au_N^{-3} ($N=54$) та срібла Ag_N^{-2} ($N=27$) при умові прилипання до них 3-х та 2-х надлишкових електронів. Формула Релея дає вдвічі менші значення: $N \approx 27$ та 12 відповідно. Для розрахунків використані емпіричні дані.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Свойства кластерных ионов // Успехи физ. наук. 1989. Т. 159. С. 45.
2. Michle W. et al. // Ztschr. Phys. D. 1989. Bd. 12. S. 273.
3. Елецкий Экзотич объекты
4. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наук. думка, 1985. 246 с.
5. Демиховский В.Я. Квантовые ямы, нити, точки: Что это такое? // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 5. С. 80-86.
6. Борисенко В.Е. Нанoeлектроника - основа информационных систем XXI века // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 5. С. 100-104.
7. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 1. С. 92-99.
8. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 366 с.
9. De Heer W.A. // Rev. Mod. Phys. 1993. Vol. 65. P. 611.
10. Brack M. // Ibid. P. 677.
11. Ivanov V.K., Ipatov A.N. Many-Body Calculations for Metallic Clusters Using the Jellium Model // Correlations in Clusters and Related Systems / Ed. J.-P. Connerade. Singapore: World Sci., 1996. P. 141.
12. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А. // ЖЭТФ. 1996. Т. 109. С. 902.
13. Иванов Электронные свойства
14. Duft D., Lebius H., Huber B. A., Guet C., Leisner T. // Phys. Rev. Lett. 2002. V.89, id. 084503.
15. Батыгин М.М., Топтыгин А.М. Задачи по электродинамике. 1972.
16. Näher U., Bjornholm S., Frauendorf S., Garcias F., Guet C. // Phys. Rep. 1997. V.285. P.245.
17. Cini M. // J. Catalysis. 1975. V.37. P.187.
18. Sattler K., Mühlbach O., Recknagel E. // Phys. Rev. Lett. 1981. V.47. P.160.

- 19.Näher U., Göhlich H., Lange T., Martin T.P. // Phys. Rev. Lett. 1992. V.68. P.3416.
- 20.Iakubov I.T., Khrapak A.G., Podlubny L.I., Pogosov V.V. // Solid State Commun. 1985. V.53. P.427.
- 21.Pogosov V.V., Kotlyarov D.P., Mileschkina N.V., Kalganov V.D., Deck T. // Phys. Low-Dimen. Struc. 2000. N7/8. P.91.
- 22.Yannouleas C., Landman U., Herlert A., Schweikhard L. // Phys. Rev. Lett. 2001. V.86, P.2996.