

539.215:546.3

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАЛЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ***И. Д. Морохов, В. Н. Петинев, Л. Н. Трусев,
В. Ф. Петрушин*****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	653
2. Структура малых частиц	654
а) Структура малоатомных кластеров (654). б) Изменение межатомных расстояний (658). в) Структурные превращения (659). г) Среднеквадратичные смещения (661).	
3. Колебания атомов в ультрадисперсных частицах	663
а) Спектральная плотность состояний (663). б) Теплоемкость, температура Дебая (666).	
4. Электронные состояния в малых металлических частицах	670
а) Энергетический спектр (670). б) Поведение в электромагнитном поле ($\omega \ll \omega_p$) (674). в) Поведение в магнитном поле (675).	
5. Оптические и эмиссионные свойства	683
а) Поглощение излучения (683). б) Плазменные колебания, эмиссия (686).	
6. Заключение	687
Цитированная литература	688

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия на стыке физики металлов и коллоидной химии зародилось новое направление исследований — физика ультрадисперсных сред (УДС). Это направление связано с исследованием особого класса материалов, представляющих собой макроскопические ансамбли малых металлических частиц (м. м. ч.), частиц полупроводников или диэлектриков, размеры которых лежат в области от 1 до 100 нм. Наибольшее развитие получили к настоящему времени исследования металлических УДС, основные физические свойства которых существенно отличаются от свойств металлов в обычном массивном состоянии и в ряде случаев являются уникальными. В этих системах обнаружены интересные сочетания электрических, магнитных, тепловых, сверхпроводящих, механических и других свойств, не встречающиеся в массивных материалах.

Большинство характеристик УДС определяются свойствами отдельных малых частиц ансамбля. Когда размер частиц становится сопоставимым с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления или характерной длиной какого-либо процесса переноса, то в этих системах реализуются разнообразные размерные эффекты. В УДС наиболее ярко проявляются и все особенности поверхностных состояний, так как в таких системах доля поверхностных атомов может достигать нескольких десятков процентов. Кроме того, развитая поверхность оказывает влияние на решеточные и электронные подсистемы УДС, сильно изменяя спектры различных элементарных возбуждений, чувствительных к изменению симметрии и граничных условий.

Однако ряд физических свойств УДС связан не только с аномалиями характеристик отдельных частиц, но и с их коллективным поведением в ансамбле, с наличием взаимодействия между ними. Это в первую очередь относится к процессам переноса в УДС, в частности, проводимости, сверхпроводимости, теплопроводности, проявления которых в значительной степени обусловлены корреляцией электронных и фононных состояний в ансамблях частиц.

Наличие в ансамблях неодинаковых частиц и взаимодействий между ними приводит к сложной теоретической проблеме статистического усреднения физических параметров. В области теории УДС в последние годы плодотворно используются не только методы физики твердого тела, но и различные аспекты общей термодинамики и статистической физики, квантовой физики, теории атомного ядра и т. д. Экспериментальные исследования физических процессов и явлений в УДС проводятся с использованием обычных методов экспериментальной физики, включая современные методы изучения поверхности: рентгено-, электроно- и нейтронно-структурный анализ, оже-электронная спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия, ИК спектроскопия, масс-спектроскопия вторичных ионов, ядерный и электронный магнитный резонансы, ядерный гамма-резонанс и др.

В настоящее время показано, что существует принципиальная возможность получения в ультрадисперсном состоянии самых разнообразных материалов — чистых металлов и сплавов, интерметаллических соединений, окислов и т. д.¹ С этой целью используют методы испарения в вакууме^{2, 7} и конденсации паров металлов в среде инертного газа^{3-5, 178}, термическое разложение различных солей^{1, 177}, осаждение из растворов, электролитическое осаждение, плазмохимический синтез⁶ и др. Для исследования физических свойств, в первую очередь размерных эффектов, наиболее интересны методы, обеспечивающие получение частиц с узким распределением по размерам. С этой точки зрения в настоящее время предпочтение следует отдать различным вариантам конденсационного метода, разработанного М. Я. Генном с сотрудниками³.

Несколько слов о терминологии. Ультрадисперсные металлические среды включают в себя все металлические системы, дисперсная составляющая которых хотя бы в одном измерении достаточно мала (меньше 10^{-5} см). К этому классу материалов могут быть отнесены аморфные металлы, различные нитяные и кластерные образования в пористых стеклах и цеолитах, островковые и мелкозернистые пленки, мелкодисперсные порошки, разнообразные дисперсные выделения фаз в сплавах и т. д. Общим для этих систем является наличие ультрадисперсных металлических образований.

В этой работе рассмотрены структура и физические свойства изолированных таких образований, точнее, малых металлических частиц, иногда называемых нульмерными металлами. Обсуждение физических свойств и различных явлений в УДС, смоделированных ансамблями взаимодействующих и контактирующих малых частиц, включая электропроводность, теплопроводность, сверхпроводимость и т. д. будет проведено в другом обзоре.

2. СТРУКТУРА МАЛЫХ ЧАСТИЦ

а) Структура малоатомных кластеров

По ряду признаков структура м. м. ч. качественно отлична от структуры соответствующих массивных материалов. На нижнем пределе размеров частиц (~ 1 нм) структура изучена относительно мало, но есть основания полагать, что она близка (хотя и нетождественна) структурам

с ближним порядком, характерным для жидких и аморфных тел¹. Для систем с дальнедействующими и центральными силами межатомного взаимодействия можно ожидать, что наиболее стабильными будут плотные структуры, в которых все межатомные расстояния приблизительно равны.

Если проследить за картиной формирования частицы путем последовательного присоединения одиночных атомов¹¹, то наиболее плотными конфигурациями, отвечающими различному числу атомов (рис. 1), будут

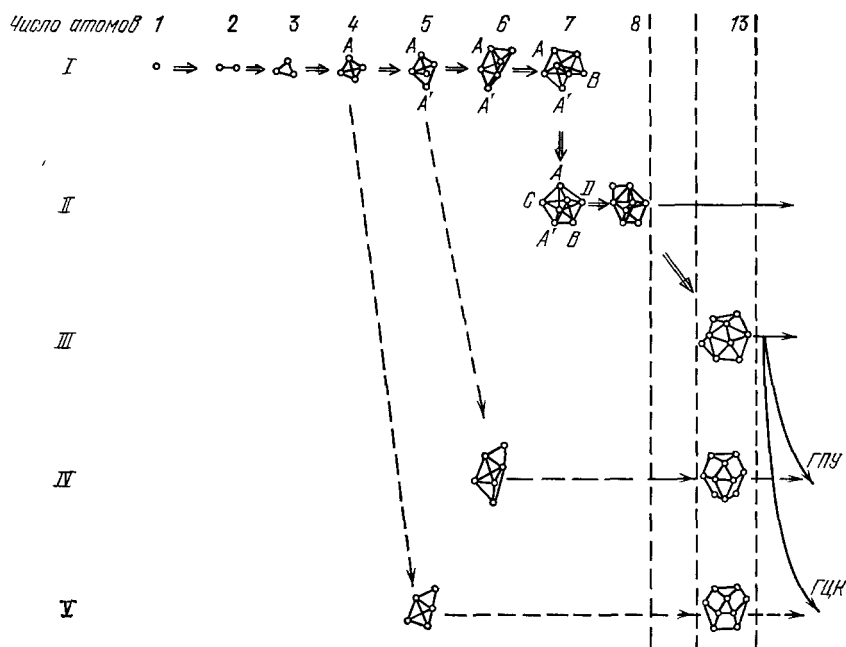


Рис. 1. Формирование плотных кластерных структур из одиночных атомов. Линии IV и V отвечают макрокристаллическим структурам ГПУ и ГЦК соответственно.

правильный треугольник, тетраэдр, правильная бипирамида, бипирамида с тетраэдром на одной из граней. Добавляя седьмой атом (B), можно построить второй тетраэдр на грани предыдущего (см. рис. 1). При этом атом B оказывается довольно близко к атому A' начальной бипирамиды. Наиболее устойчивая конфигурация получается, если пять атомов AA'BCD принимают форму правильного пятиугольника. За счет небольшой (равной нескольким процентам) упругой деформации все семь атомов могут расположиться на равных относительных расстояниях, и такая конфигурация будет иметь на одну межатомную связь больше (14 вместо 13, т. е. по две связи на атом, линия II на рис. 1). Путем присоединения последующих атомов таким образом, чтобы образовывались тетраэдры на гранях семиатомного кластера, можно получать различные кластерные структуры, содержащие 13, 147, 309, 561 и т. д. атомов (рис. 2). Структурные построения малых частиц проводились в работах⁸⁻¹¹, причем для малоатомных ($N \leq 13$) групп авторы осуществляли перебор конфигураций, задаваясь модельным потенциалом межатомного взаимодействия (типа Леннарда-Джонса и Морзе) и минимизируя энергию м. м. ч. Поскольку число стабильных изомеров резко возрастает с ростом числа атомов, для больших частиц ($N > 10^3$) приходится довольствоваться попыткой выявить наиболее важные области конфигурационного пространства, отвечающие высокостабильным кластерам⁸. Какие критерии исполь-

зуют при таком «конструировании» частиц? Во-первых, требуют, чтобы они были локально плотными, а это, в свою очередь предполагает, что они должны обладать высокой степенью тетраэдричности, т. е. строиться на основе элементов, которые сами по себе известны как стабильные. Во-вторых, они должны быть энергетически устойчивы, при условии, что парное межатомное взаимодействие описывается некоторым реалистичным потенциалом. При минимизации полной потенциальной энергии допускается, что происходят кооперативные атомные перемещения, т. е. возможна структурная релаксация. Рассматриваются как обычные кристаллические типы структур (куб, тетраэдр, октаэдр, кубоктаэдр, додекаэдр),

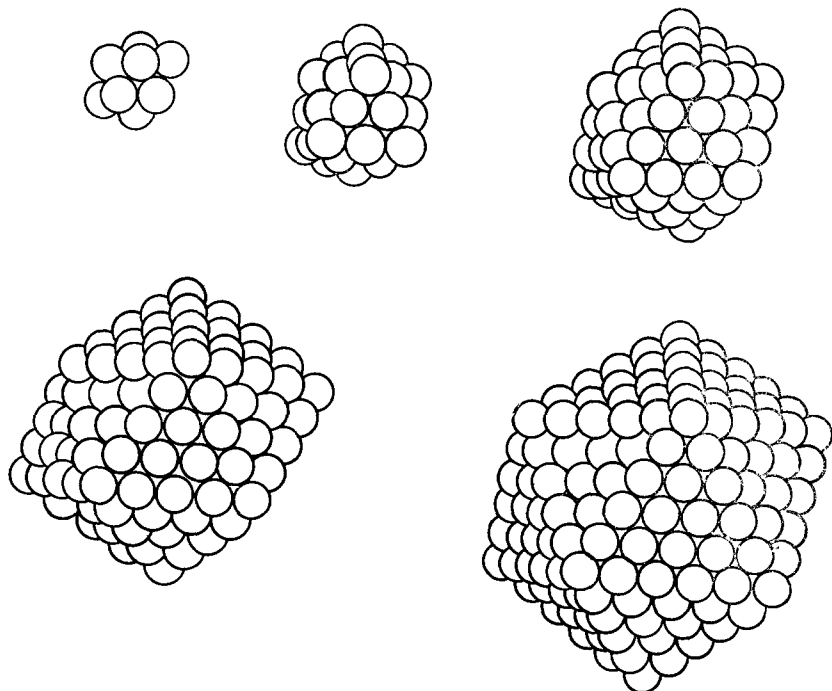


Рис. 2. Стабильные кластерные структуры пентагональной симметрии.

так и некристаллические типы, содержащие среди элементов симметрии оси пятого порядка (икосаэдр, пентагональная пирамида и др.) (см. рис. 2). Каковы основания для рассмотрения структур последнего типа? Во-первых, наименьший семиатомный стабильный кластер обладает осью симметрии пятого порядка. Во-вторых, во многих конфигурациях икосаэдрического типа (см., например, рис. 2) каждый из 12 поверхностных атомов, опять-таки за счет небольшой упругой деформации, приобретает по пять соседей (вместо четырех, характерных для структур ГПУ и ГЦК), и такие конфигурации, имеющие ось симметрии пятого порядка, оказываются весьма стабильными.

Для каждой из икосаэдрических частиц можно представить себе частицу-двойник, со структурой типа недеформированной ГЦК решетки. Однако формирование малых частиц с ГЦК (или с ГПУ) структурой требует прохождения таких этапов, которые представлены на рис. 1 линиями IV и V. На этих этапах один из атомов имеет лишь две связи, и конфигурации такой симметрии отнюдь не самые стабильные при данном числе атомов. Поэтому образование частиц столь малых размеров с симметрией ГПУ или ГЦК мало вероятно.

Численные расчеты показали, например, что энергия 13-атомного икосаэдрического кластера на 17% ниже энергии ГЦК кластера^{8, 10}. К тому же обнаружено, что эти кластеры нестабильны как для потенциала Леннарда-Джонса, так и потенциала Морзе¹⁸¹; они спонтанно переходят в икосаэдрическую форму.

Икосаэдрическую структуру можно представить в виде набора многократно sdвойникованных незначительно деформированных ГЦК кристалликов¹⁸², в результате чего поверхность полностью состоит из плотноупакованных плоскостей типа {111} (линия III на рис. 1). С другой стороны, поверхность ГЦК частиц ограничена плоскостями {200}, с менее плотной упаковкой, атомы на которых имеют меньшие координационные числа, что соответствует более высокой поверхностной энергии.

Энергия упругой деформации, которая первоначально очень мала, но возрастает пропорционально объему, для м. м. ч. больших размеров превысит выигрыш в поверхностной энергии, что в конечном счете вызовет дестабилизацию икосаэдрической структуры. Поскольку симметрия пятого порядка недопустима для макрокристаллов, образование больших частиц будет неизбежно связано с возникновением внутренних пустот либо внутренних упругих деформаций. Очевидно, существует некий критический размер, выше которого пентагональные структуры становятся менее стабильными, чем кристаллические.

Вместе с тем, с увеличением размера м. м. ч. восстановление кубической огранки требует перестройки все большего числа атомов. Таким образом, имеются значительные кинетические препятствия, которые, по-видимому, объясняют наблюдавшиеся экспериментально для многих систем (инертных газов⁸, благородных и переходных металлов^{182, 183}) пентагональные формы для относительно больших (~ 100 — 300 Å) металлических частиц.

Хотя экспериментально пентагональные структуры наблюдали и для металлов, теоретический анализ, основанный на модели парного взаимодействия^{182–188} для этих систем неприемлем. В этой связи были проведены исследования^{182–188} по оценке энергии связи и определения относительной стабильности структур на основе расчетов плотности состояний методами электронной теории. Не останавливаясь здесь на деталях, отметим, что существенными оказались такие факторы, как характер заполнения сильно вырожденных электронных энергетических уровней, а также нестабильность структуры с вырожденным основным состоянием (эффект Яна — Теллера). Во многих работах для расчетов электронной структуры м. м. ч. использовались различные варианты традиционных методов квантовой химии^{181, 186, 188}. Следует выделить работы^{181, 188}, в которых для исследования геометрической релаксации м. м. ч. был разработан итерационный вариант метода Хюккеля, напоминающий метод самосогласованного поля с оптимизацией геометрии м. м. ч. Оказалось, что электронная структура и характер межатомной связи существенно изменяются с изменением размера и формы м. м. ч., содержащей $\sim 10^3$ атомов.

Роль релаксации «поверхностных» атомов, а также влияние на электронную структуру «точечных дефектов» были оценены с помощью модельных расчетов для одно-, двух- и трехмерных м. м. ч., содержащих конечное число атомов. Интересно, что в области малых размеров частиц (≤ 50 нм) четкая огранка, характерная для кристаллов, нестабильна, а имеется тенденция, согласно которой ребра и вершины округляются, а грани становятся выпуклыми. Это, по-видимому, означает, что существует размерный предел применимости теоремы Вульфа, управляющей законами огранки кристаллов.

б) Изменение межатомных расстояний

В относительно крупных м. м. ч. ($\geq 10^2$ нм) понятия дальнего порядка и кристаллической структуры имеют свой традиционный смысл. Однако и в этих частицах доля «поверхностных» атомов очень велика, и поэтому структура частиц имеет ряд отличий от структуры соответствующих массивных материалов, касающихся параметров и типа симметрии. Эти отличия проявляются в нормальной и тангенциальной релаксации м. м. ч.¹¹ Атом в поверхностном слое имеет меньше, чем в объеме, соседей, и все они расположены по одну сторону от него. Это нарушает равновесие и симметрию в распределении сил и масс и приводит к изменению равновесных межатомных расстояний по сравнению с их значениями в макрокристаллах (нормальная релаксация), а также к сдвиговым деформациям, изменению мотива упорядочения атомов в поверхностных гранях, «сглаживанию» вершин и ребер за счет малых угловых деформаций межатомных связей (тангенциальная релаксация).

Рассмотрим аномалии структуры м. м. ч., выражающиеся в изменении межатомных расстояний, среднеквадратичных статических и динамических смещений атомов из положений равновесия, стабилизации новых (или высокотемпературных) фаз и модификаций и т. д.

Под действием лапласова давления, испытываемого со стороны поверхности (как в жидкой капле), в частицах малого размера можно ожидать изменения среднего межатомного расстояния, связанного с относительным изменением объема¹²:

$$\frac{\Delta V}{V} = \kappa \frac{2\sigma}{r}, \quad (1)$$

где r — радиус частицы, κ — коэффициент объемной сжимаемости, σ — поверхностная энергия. Величина $2\sigma/r$ представляет собой лапласово давление (строго говоря, для кристаллов надо рассматривать поверхностное напряжение α). Оценка по формуле (1) показывает, что при размере частиц 10^{-6} см, $\sigma \approx 10^3$ эрг/см², $\kappa \approx 10^{-12}$ см³·эрг⁻¹ величина изменения объема составляет $\sim 10^{-3}$, что соответствует относительному изменению межатомного расстояния $\sim 5 \cdot 10^{-4}$.

Соответствующие этой оценке изменения межатомных расстояний обнаружены с помощью различных структурных методов. Так, в¹³ рентгенографически установлено наличие деформации решетки для частиц Cd со средними размерами около 65 нм; изменение параметра решетки отмечено¹⁴ в малых (10—100 нм) частицах карбида титана. С помощью дифракции электронов¹⁵ обнаружено уменьшение параметра решетки в очень маленьких (2,5 — 14 нм) частицах золота. Нейтронографическим анализом, выполненным авторами данной работы, обнаружено уменьшение параметра решетки в частицах Al со средним размером 40 нм ($a = 0,402$ вместо $0,4049$ нм для массивных образцов). Обобщая данные нескольких работ, авторы считают, что межатомное расстояние в малых частицах уменьшается обратно пропорционально их размеру.

Для малых частиц Co определена¹⁶ размерная зависимость параметра решетки a , значение которого уменьшается с $0,3533$ до $0,3517$ нм по мере уменьшения размера частиц от 12 до 150 нм; ход зависимости также нелинейный. В некоторых случаях в м. м. ч. наблюдается анизотропное искажение решетки. Такой эффект обнаружен в работе¹³, где было установлено, что степень деформации частиц Mg со средним размером 29,5 нм разная вдоль различных направлений. Анизотропная деформация решетки в м. м. ч. с анизотропной сжимаемостью исследовалась также Комником и др.¹².

Уменьшение параметров решетки было обнаружено не только в м. м. ч. чистых металлов, но и в малых частицах сплавов^{18, 19}. Ген и др.^{19, 180} показали, что у малых частиц сплавов Fe — Co параметр решетки заметно меньше, чем у массивных образцов, а также отличается характер зависимости межатомного расстояния от состава сплава.

в) Структурные превращения

В малых частицах, так же как в тонких пленках и нитевидных кристаллах, вследствие влияния поверхностной энергии изменяются термодинамические условия фазовых равновесий. В них могут образовываться новые фазы, нехарактерные для данного вещества в массивном состоянии. А в тех случаях, когда в массивном состоянии имеется полиморфное превращение, его температура (и/или состав, отвечающий границе существования модификации в м. м. ч.) может изменяться. С уменьшением размера образца от бесконечного к очень малому возрастает вклад поверхности ($FS = \sigma S/V$) в свободную энергию $F = F_V + F_S$ (F_V — объемный вклад). При этом может оказаться, что если в массивных образцах при некоторой температуре устойчивой является фаза 1, т. е. $F_V^{(1)} < F_V^{(2)}$, то при уменьшении размера с учетом F_S может выполняться условие¹

$$F_{V2} + \frac{\sigma_2 S_2}{V_2} \leq F_{V1} + \frac{\sigma_1 S_1}{V_1}, \quad (2)$$

так что при достаточно малых размерах устойчивой будет фаза 2.

Из условия равновесия фазы (2) можно получить выражение для относительного изменения температуры фазового перехода в малых частицах T_{12} по сравнению с массивными образцами T_{12}^∞ . Воспользовавшись тем, что

$$F_{V2} - F_{V1} = \lambda \left(1 - \frac{T_2}{T_{12}^\infty} \right), \quad (3)$$

где λ — теплота фазового перехода, получим

$$\frac{T_{12}^\infty - T_{12}}{T_{12}^\infty} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\sigma_1 S_1}{V_1} - \frac{\sigma_2 S_2}{V_2} \right). \quad (4)$$

Для более строгого определения температуры фазового перехода в малых м. м. ч. необходимо учитывать еще и лапласово давление, которое при размере $10 \div 1$ нм равно $10^3 - 10^5$ атм, влияние различных дефектов и примесей, содержащихся в частицах, а также электрических и магнитных полей.

На основе зависимости (4) в м. м. ч. можно ожидать изменения границ областей существования фаз. Имеются подтверждающие этот вывод экспериментальные работы, в которых наблюдались сдвиги границ температурных интервалов устойчивого состояния различных фаз. В работе²⁰ приводятся данные об обнаружении кубической β -фазы в м. м. ч. марганца, существующей в массивном состоянии только при высоких температурах, $727 - 1095^\circ\text{C}$, а также в м. м. ч. кобальта, для которого она характерна при температурах от 400°C до температуры плавления 1495°C . Изменение температурных границ существования структурных фаз обнаружено также в малых частицах ряда диэлектрических материалов²¹⁻²⁴.

Из условий равновесия (2) и (3) следует, что с уменьшением размеров частиц предпочтительнее будет образование фазы с меньшей поверхностной энергией, т. е. с более плотной упаковкой¹. Например, из двух пространственных для металлов ГЦК и ОЦК кристаллических решеток первая может оказаться более выгодной, так как ее удельный объем и поверх-

ностная энергия меньше. Поэтому если в массивном состоянии устойчива плотноупакованная ГЦК фаза, то и при уменьшении размера частиц она будет существовать вплоть до того, как перейдет в аморфную или жидкую фазу. Если же в массивном состоянии при какой-то температуре стабильна относительно рыхлая ОЦК фаза, то с уменьшением размера частиц возможен фазовый переход с образованием другой кристаллической решетки. Действительно, электронографические данные показывают, что частицы Nb, Mo, W и Ta со средним размером 5—10 нм имеют ГЦК или ГПУ решетку вместо ОЦК в массивном состоянии^{25, 26}, а частицы редкоземельных металлов Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Tm — ГЦК вместо ГПУ²⁷. М. м. ч. гадолиния были исследованы в области размеров от 110 до 24 нм²⁸. Рентгеноструктурные исследования показали, что их структура зависит от размера частиц и сильно отличается от структуры массивных кристаллов. У массивных образцов гадолиния в нормальных условиях структура соответствует решетке ГПУ. Такую же решетку имеют и крупные частицы гадолиния размером 110 нм и выше. Но при анализе рентгенограмм было установлено, что в образцах присутствует заметная доля кубической фазы (ГЦК), которая с уменьшением размера частиц увеличивается, а доля ГПУ фазы убывает. У частиц размером 24 нм гексагональная фаза вообще не была обнаружена. Характерно, что и кубическая фаза претерпевает изменения при уменьшении размера частиц. Вначале она появляется в виде более плотной модификации с параметром решетки $a = 0,5321 \pm \pm 0,0008$ нм (1), а затем при уменьшении размера частиц переходит в новую ГЦК фазу с параметром $a = 0,5392$ нм. У частиц с диаметром 24 нм отношение двух последних фаз близко к 1:4.

Подобные аномалии были обнаружены также в м. м. ч. тербия и гольмия²⁹. Ранее кубическая модификация гадолиния и других редкоземельных элементов была обнаружена электронографически и в тонких пленках толщиной менее 15 нм. Структура пленок толщиной более 20 нм была идентифицирована как смесь ГПУ и ГЦК фаз. Если появление новых фаз в тонких пленках можно было как-то связывать с влиянием подложки³⁰, то в случае малых частиц это можно объяснить только проявлением фактора размера.

Из условия равновесия (3) можно установить качественный характер диаграмм состояния свободная энергия — температура и зависимость температуры фазовых превращений от размера частиц. В работах^{1, 26} описаны различные типы фазовых диаграмм для однокомпонентных систем в зависимости от характера симметрии и соотношения удельных объемов исходной и конечной фаз. На некоторых из них появляются фазы, свойственные только малым частицам и не свойственные массивному состоянию. Возможность такого явления подтверждается экспериментально. Например, сообщается³¹ об обнаружении кубической фазы в малых частицах Be и Bi, для которых в массивном состоянии характерна ГПУ решетка, а в частицах Gd и Se — аморфной фазы. Аморфная фаза наблюдалась также в малых частицах Fe и Cr²⁰. Кроме того, для м. м. ч. хрома³⁰ с помощью электронной дифракции установлена³² новая кубическая фаза, которая имеет параметр $a = 0,4588$ нм и относится к пространственной группе $Pm\bar{3}n$ с положением атомов в 2 (a) и 6 (c).

Стабилизация высокотемпературных фаз в м. м. ч., по-видимому, объясняется значительным вкладом относительно «разрыхленных» ее поверхностных слоев в свободную энергию^{7, 17}. Это, а также рост среднеквадратических смещений, уменьшение трансляционной симметрии, понижающее степень порядка, вызывает увеличение удельной энтропии в м. м. ч. Анализ в рамках модели, учитывающей эти обстоятельства³³, показывает, что в общем случае граница стабильности высокотемператур-

ной фазы смещается в область низких температур. Эти закономерности, так же как и другие зависящие от размера структурные аномалии, наблюдались в м. м. ч. различных металлов, сплавов и соединений, и, вероятно, имеют фундаментальный характер.

г) Среднеквадратичные смещения

Изменение динамических характеристик м. м. ч. связано с особенностями их структуры и межатомных взаимодействий. Большое отношение поверхности к объему в м. м. ч. находит свое выражение в колебательном спектре, среднеквадратичных амплитудах (\bar{u}^2) и скоростях атомных колебаний, степени изотропности смещений и т. д. Эти особенности важны во многих явлениях, например, при рассеянии посетителей заряда, оптическом поглощении, диффузии примесей, генерации точечных дефектов и др. Они дают вклад в теплоемкость и теплопроводность УДС. Известно, что среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов, находящихся на поверхности массивного кристалла, значительно больше ее значения для атомов в объеме. Это отмечалось как в теоретических работах ³⁴, так и в прецизионных экспериментах с помощью дифракции медленных электронов ^{35,36}. Но в м. м. ч., когда существенная часть атомов находится еще более возрастают и заметно сказываются на свойствах и характеристиках материала, что позволяет обнаружить их экспериментально.

Целый ряд исследователей считает, что при переходе от массивного образца к м. м. ч. происходит изменение амплитуды колебаний атомов и соответственно смягчения фононного спектра. Основанием для этого послужили экспериментальные данные для м. м. ч. вольфрама ³⁷, золота ³³ и свинца ³⁹⁻⁴¹, полученные при исследовании эффекта Мёссбауэра, а также прямые измерения фононного спектра окисла магния ⁴² с помощью неупругого рассеяния нейтронов.

Экспериментальные данные ⁴³ по уменьшению электросопротивления и повышению температуры перехода в сверхпроводящее состояние частиц алюминия и серебра с уменьшением их размера от 15 до 3 нм, по возрастанию теплоемкости малых частиц палладия (6,6 и 3,3 нм) по сравнению с массивными образцами также трактуются в предположении смягчения спектра колебаний решетки. Этим же явлением объясняется понижение дебаевской температуры для частиц серебра ⁴⁴, алюминия ⁴⁴⁻⁴⁶, индия и свинца ⁴⁶, золота ⁴⁷, ванадия ⁴⁸ и палладия ⁴⁹.

В малой частице, являющейся, по существу, акустическим резонатором, могут возбуждаться только волны длиной меньше размера частицы. А в массивном образце ограничений со стороны низкочастотных колебаний нет. Поэтому можно полагать, что уменьшение размера частиц не обязательно должно вести к смягчению фононного спектра, скорее, наоборот, это должно сдвигать фононный спектр в область коротких длин волн. Следует отметить, что до сих пор информация о фононном спектре ультрадисперсных систем получается в основном из косвенных данных, которые могут интерпретироваться неоднозначно. Например, в настоящее время установленным фактом является сильный рост критической температуры сверхпроводимости при уменьшении зерна в тонких пленках ряда металлов. И это объясняется изменением, точнее, смягчением фононного спектра. Однако специальные исследования ¹⁷⁹ показали, что это не так. Оказалось, что у изолированных друг от друга частиц олова критическая температура не зависит от размера частиц и соответствует критической температуре массивных образцов олова. И только когда между частицами появляются контакты и общие токовые состояния,

наблюдается рост T_c . В то же время можно полагать, что фононный спектр изолированных частиц отличается от фононного спектра массивного образца сильнее, чем у контактирующих от массивного.

Прямые данные об увеличении среднеквадратичных смещений атомов в частицах малого объема получены дифракционными методами: рентгенографией для золота и меди⁴⁹, электронографией для серебра и хрома, нейтронографией для нитрида ванадия (авторами данного обзора) и частиц свинца, диспергированных в стекле⁴⁹. При рентгенографическом изучении структуры м. м. ч. карбида циркония замечено, что величина среднеквадратичных смещений возрастает с уменьшением размера блоков⁵². Для достигнутого в исследованных образцах минимального значения размера блоков (20 нм вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ и 14 нм вдоль направлений $\langle 110 \rangle$) определены максимальные значения среднеквадратичных смещений.

Увеличение среднеквадратичных смещений было обнаружено⁵³ и в м. м. ч. TiN. Однако помимо размерного эффекта в данном случае может влиять высокая скорость охлаждения частиц в плазменном реакторе, обуславливающая закалку неравновесных дефектов структуры.

Следует отметить, что в большинстве упомянутых выше работ результаты были получены с помощью дифракционных методов из измерений угловой зависимости интенсивности брэгговских отражений при постоянной, чаще всего комнатной температуре. Поэтому, строго говоря, в этих экспериментах определены значения полных смещений, которые обусловлены не только увеличением амплитуды тепловых колебаний атомов, но частично и статической деформацией частицы. Чтобы отделить динамические среднеквадратичные смещения от статических, исследования проводят при различных температурах.

Рентгеноструктурное исследование⁵⁴ малых частиц (~ 15 нм) серебра при двух температурах 294 и 104 К позволило определить двумя способами — по угловой и температурной зависимости интегральной интенсивности дифракционных максимумов — фактор Дебая — Валлера, среднеквадратичные смещения атомов и дебаевскую температуру. И хотя получены близкие между собой значения (температура Дебая θ_D равна 161 ± 7 К и 156 ± 3 К), экспериментальные данные по угловой зависимости интенсивности брэгговских отражений при 109 К показывают, что в исследованном образце, помимо увеличения по сравнению с массивным образцом серебра динамических смещений (~ 2 раза, что близко к значениям, наблюдавшимся для поверхности монокристалла) заметно проявляется статическая деформация.

С помощью электронной дифракции на очень малых частицах золота (однородных по размеру в области 20—2 нм) проведено измерение⁵⁵ фактора Дебая — Валлера в широком диапазоне температур от 300 до 1100 К. Построена размерная и температурная зависимость фактора Дебая — Валлера, выраженного в виде параметра α , который определяет интенсивность дифракционного максимума при температуре T как $I(T) = I(T_0) \exp(-\alpha T)$ и равен

$$\alpha = 16\pi^2 \frac{\langle u^2 \rangle}{T} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 = 12 \frac{h^2}{km\theta_D} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2. \quad (5)$$

Из экспериментальных данных для м. м. ч. размером более 2 нм получено выражение для $\alpha = \alpha_\infty + q/r$, где r — размер частиц, $\alpha_\infty = (4,8 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ равно значению для массивных образцов, а $q = (1,5 \pm 0,5) \cdot 10^2$ Å · К⁻¹. Эти результаты также показывают, что в малых частицах преобладает эффект смягчения мод фононного спектра и что

среднеквадратичные смещения здесь значительно больше, чем в массивном металле.

Связь среднеквадратичных смещений \bar{u}^2 с атомными силовыми постоянными удобно показать на примере простейшей модели, представляющей тело как совокупность гармонических осцилляторов. При высоких температурах из равенства кинетической и потенциальной энергии осциллятора следует

$$m\omega^2\bar{u}^2 = kT, \quad (6)$$

где m и ω — масса и частота колебаний атома, k — постоянная Больцмана, T — температура, $\omega^2 = \beta/m$, где β — постоянная квазиупругой силы ($F = -\beta u$, u — смещение атома). Таким образом, измерения \bar{u}^2 позволяют судить об изменениях потенциальных барьеров и жесткости межатомных связей при переходе от массивного кристалла к м. м. ч. Например, при изменениях кристаллического строения м. м. ч. или при адсорбции примесей, сопровождающейся нередко образованием поверхностных соединений, может происходить ослабление межатомных связей, которое сопровождается ростом \bar{u}^2 . Кроме того, уменьшение значений β на поверхности означает понижение ветвей потенциальной кривой для поверхностного атома, т. е. снижение энергий активации поверхностных процессов.

3. КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ В УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦАХ

а) Спектральная плотность состояний

Роль поверхности в видоизменении функции распределения $D(\omega)$ была наглядно продемонстрирована при исследовании частиц кремния⁵⁶ методами неупругого рассеяния медленных нейтронов. Образец представлял собой порошок, изготовленный дроблением монокристаллического кремния.

Вид функции $D(\hbar\omega)$ для мелкого порошка заметно изменился (рис. 3) сравнительно с массивным материалом. Так, амплитуды максимумов $\Delta E \approx 19.5$; 26.5 и 64 Мэв уменьшились, в то время как плотность колебаний в районе $\Delta E \approx 31$ —55 Мэв увеличилась. Весьма вероятно, что эти изменения вызваны возросшей ролью поверхности в формировании кривой 2, так как при дроблении крупного порошка образуются частицы с большой шероховатостью и значительным числом микротрещин. При этом общее количество поверхностных атомов может достигать десятков процентов⁵⁷. В пользу такого предположения говорит и понижение максимумов с энергиями 19.5, 26.5 и 64 Мэв. Эти максимумы связаны с высокосимметричными точками зоны Бриллюэна, и понижение их амплитуды может объясняться возросшим вкладом поверхности, симметрия которой ниже, чем в объеме кристалла.

Типа упругих волн и спектр колебаний атомов в м. м. ч. изучены относительно слабо. За последние 30 лет было предложено много различных подходов к пока нерешенной проблеме вычисления точной плотности состояний $D(\epsilon)$ ограниченной упругой среды со свободной поверхностью. Были изучены колебания полубесконечного континуума⁵⁸ и среды, ограниченной двумя параллельными плоскостями⁵⁹. Марадудин и Вэллис⁶⁰ рассчитали низкотемпературную удельную теплоемкость кристалла, также ограниченного в одном измерении. Все эти авторы имели дело скорее с поверхностными явлениями в тонких пленках, чем с размерными эффектами в малых частицах: поэтому, например, с помощью подобных моделей

невозможно исследовать влияние формы частицы на ее термодинамические свойства.

Для малых частиц были применены ^{1, 61} численные методы и моделирование, однако они приемлемы лишь для частиц, содержащих небольшое ($N \leq 150$) число атомов ввиду быстрого увеличения объема вычислений. Плодотворным оказалось использование модели скалярной среды, в которой неизвестная плотность состояний $D(\varepsilon)$ упругой среды определяется как плотность состояний скалярных волн ⁶²⁻⁶⁴. Правда, эта модель не учитывает, например, наличия продольных и поперечных колебаний. Поэтому

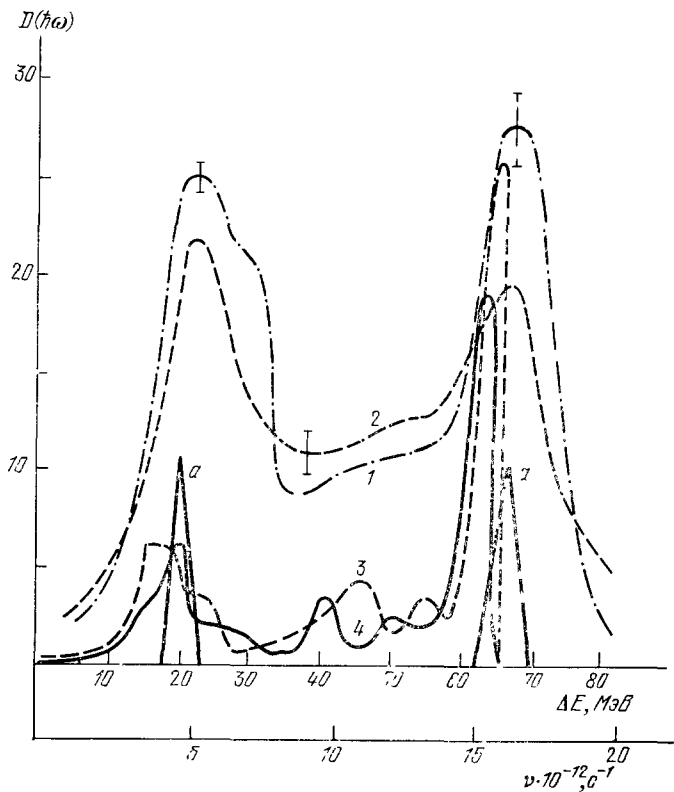


Рис. 3. Функция распределения для крупных (1) и малых (2) частиц кремния ⁶⁶. Кривые (3) и (4) — расчетные. Теоретические и экспериментальные кривые по отношению друг к другу не нормированы. Указана статистическая точность и разрешающая способность по энергии (a).

фазовую скорость следует интерпретировать как эффективную скорость звука s — полезный эмпирический параметр, величину которого нельзя обосновать априорно, но следует выбрать из соображений наилучшего согласия с экспериментом. При этом оказывается, что s действительно имеет порядок величины скорости звука в твердых телах. Точную плотность колебательных состояний для тела ограниченных (L_1, L_2, L_3) размеров впервые определил Болтс (см. ⁶⁶), хотя, как отмечают авторы ⁶⁴, соответствующие математические аспекты проблемы содержались уже в работах Вальфица пятидесятилетней давности ⁶⁵.

Так, для частицы в форме куба с длиной ребра L величина $D(\epsilon)$ равна

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2 (c\hbar)^3} \epsilon^2 \pm \frac{3L^2}{4\pi (c\hbar)^2} \epsilon + \frac{3L}{4\pi c\hbar} \pm \\ \pm \frac{1}{8} \delta(\epsilon) + \frac{V\epsilon}{2\pi^2 (c\hbar)^3} \times \sum_{m_1, m_2, m_3=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(y\epsilon)}{y} = \\ = \pm \frac{3L^2\epsilon}{4\pi (c\hbar)^2} \sum_{m_1, m_2=-\infty}^{+\infty} J_0(y\epsilon) + \frac{3L}{2\pi c\hbar} \sum_{m_1=i}^{\infty} \cos(y_i\epsilon), \quad (7) \\ y_i = \frac{2}{c\hbar} m_i L_i, \quad y = \left(\sum_{i=1}^3 y_i^2 \right)^{1/2},$$

m — целые числа, $2\pi\hbar$ — постоянная Планка, J_0 — функция Бесселя нулевого порядка. Верхний знак в уравнении соответствует граничным условиям Дирихле (фиксированная поверхность $u = 0$), а нижний — граничным условиям Неймана (свободная поверхность $\partial u / \partial a = 0$). Это выражение явно содержит члены, отвечающие вкладу поверхности ($\sim L^2$), ребер ($\sim L$) и вершин ($\sim L^0$).

Используя выражение для $D(\epsilon)$, можно найти свободную энергию малой частицы,

$$F = -kT \int_0^{\epsilon_M} D(\epsilon) \ln(1 - e^{-\epsilon/kT}) d\epsilon, \quad (8)$$

и определить все термодинамические свойства м. м. ч., зависящие от температуры, силы Ван-дер-Ваальса и т. п. (ϵ_M — граничная дебаевская энергия). Подобным образом получена обобщенная интерполяционная формула Дебая для частиц малых размеров⁶⁴ и определен диапазон размеров и температур, в котором следует ожидать выполнение закона « T^3 » для теплоемкости. (Отметим, что соотношение, подобное (7), можно получить и для фермионов, что оказалось плодотворным при изучении поведения электронов в тонких пленках и в м. м. ч.).

Рассматриваемые здесь вопросы тесно связаны с общей проблемой Вейля (см.⁶⁰), под которой понимают задачу вычисления распределения собственных значений волновых уравнений и задачу определения их зависимости от типа граничных условий. Вейль рассматривал три типа краевых задач: для скалярного и векторного полей, а также для поля смещений (в рамках теории упругости). Для малых частиц влияние границы (в случае граничных условий Дирихле, Неймана и смешанного типа) приводит к смешению продольных мод, а также рэлеевских мод, локализованных в приповерхностной области. Как гласит теорема Вейля, лишь при переходе к большим объемам граничные условия становятся несущественными и при $V \rightarrow \infty$, независимо от формы частицы,

$$D(\omega) \sim \frac{V\omega^2}{2\pi^2} (2v_t^{-3} + v_l^{-3}). \quad (9)$$

Со времени, когда Вейль доказал свою теорему, являющуюся краеугольным камнем при описании акустических фононов в твердых телах, были приложены значительные усилия для получения асимптотических выражений для плотности состояний. Если для скалярного и электромагнитного поля эта задача в основном решена, то для поля упругих смещений пока известны лишь поправки первого порядка (см. формулу (7)). Подчеркнем, что эти поправки связаны с более точным учетом мод в м. м. ч.

а не с учетом локализованных поверхностных мод и физически обусловлены конструктивной и деструктивной интерференцией колебаний возмущенных противоположными свободными границами м. м. ч.

Из соотношения (7) непосредственно видно, что для м. м. ч. со свободной поверхностью ($\partial u / \partial a = 0$) плотность состояний выше, чем в массивном кристалле, для которого $D(\omega)$ дается первым слагаемым в сумме (7). Отсюда, очевидно, следует ожидать увеличения низкотемпературной теплоемкости и уменьшение температуры Дебая (θ_D). Это действительно наблюдали в экспериментах, проведенных методами нейтронографии⁶⁷, калориметрии⁶⁸, и мессбауэровской спектроскопии⁴². Например, относительное уменьшение температуры Дебая пропорционально величине $SN^{-1/3}$ (где S — площадь поверхности м. м. ч.).

В свое время Монтролл⁶⁹, пренебрегая осцилляционными эффектами, получил соотношение для $D(\omega)$, справедливое для не слишком малых м. м. ч.

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} v_s^{-3} + \frac{S\omega}{8\pi} v_s^{-2} + \frac{\Lambda\omega^3}{4\pi} v_1^{-1}; \quad (10)$$

v_i — эффективные скорости звука, а Λ — эффективная длина, связанная с кривизной поверхности частиц. В рамках теории упругости физически четко определена только величина $v_s^3 = 2v_t^3 + v_l^3$ (v_t , v_l — скорости поперечных и продольных волн).

Корректное выражение для v_s^2 , найденное в работах^{62, 64} с учетом точных граничных условий $\sum [\delta_{kl} (A - B) \operatorname{div} u + B (\partial_l u_k + \partial_k u_l)] = 0$ ($B = v_l^2$; $A + B = v_t^2$) имеет вид

$$v_s^2 = \frac{2v_l^4 - 3v_t^2 v_l^2 + 3v_l^4}{v_t^2 v_l^2 (v_l^2 - v_t^2)}. \quad (11)$$

В этом результате отражен эффект взаимоперемешивания мод, обусловленный конечностью размеров частицы. Подобное соотношение было получено для сферических частиц со свободными поверхностями, а также для частиц с закрепленными поверхностными атомами.

Квантовый подход к вычислению $D(\omega)$ ^{62, 70}, развиваемый в духе теоремы Монтролла⁶⁹, основывается на выражении

$$D(\omega) = \sum_{ls} \delta(\omega - \omega_{ls}),$$

де для сферических м. м. ч. радиуса R $\omega_{ls} = va'_{ls} R^{-1}$, a'_{ls} — S -й корень производной сферической функции Бесселя l -го порядка с весом $(2l + 1)$, а v — эффективная скорость звука, которая фактически является подгоночным параметром. На основе этого подхода показано, что спектр упругих колебаний в м. м. ч. квантован, причем минимальная частота ω_0 порядка $\pi v / 2R$. Энергетический интервал δ между последующими разрешенными состояниями практически постоянен для линейных цепочек и убывает как ω^{-1} и ω^{-2} соответственно для двух- и трехмерных малых частиц.

б) Теплоемкость, температура Дебая

Особенности колебательного спектра должны привести к аномалиям различных физических свойств, в первую очередь теплоемкости. При столь низких температурах и столь малых размерах м. м. ч., что возбуждается только основная мода, теплоемкость изменяется по закону $C_V \sim \sim T^2 \exp(-\hbar\omega_1/kT)$. Это происходит при температурах $0 < T \ll \theta_0$; $\hbar\omega_2/k = \theta/(3N)^{1/3}$, где ω_1 — частота первой возбужденной моды. Оценка

показывает, что это возможно в кластерах с малым ($N \leq 50$) числом атомов. В области $\theta_0 < T \ll \theta_D$ (при $10^2 \leq N \leq 10^6$) реализуется промежуточный случай между одномоновым и дебаевским, при котором поправки к закону $C_V \sim T^3$ могут быть существенны. При анализе этой ситуации возможны два подхода. Первый, учитывающий квантовые размерные эффекты, приводит к величине теплоемкости, пропорциональной

$$\frac{d}{dT} \sum_{n=1}^{3N-3} \hbar \omega_n (e^{\hbar \omega_n / kT} - 1)^{-1}. \quad (12)$$

Второй подход, основанный на континуальном приближении, справедлив для не слишком малых м. м. ч.; в нем теплоемкость определяется выражением

$$\frac{d}{dT} \int d\omega D(\omega) \hbar \omega (e^{\hbar \omega / kT} - 1)^{-1}, \quad (13)$$

где $D(\omega)$ — плотность состояний, определенная с учетом поверхностных и размерных эффектов, а также с учетом формы частицы (см. выше).

Рассматривая м. м. ч. как колеблющиеся упругие сферы со свободными поверхностями, Болтс и Хильф⁶² нашли теплоемкость малой частицы с учетом квантовых размерных эффектов:

$$C_{\text{кол}}(TR) = V_m \sum_l \sum_s \frac{3(2l+1) k_B \xi^{2l} l^2}{4\pi R^3 (e^{\xi} - 1)^2}, \quad (14)$$

где $\xi = \hbar c a'_{ls} / kTR$, V_m — молярный объем. Верхний предел суммирования по l определяется из условия

$$\sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1) \leq N.$$

Можно показать, что для массивных материалов ($R \rightarrow \infty$) соотношение (14) переходит в классическую дебаевскую формулу для теплоемкости C_V . Анализ этих двух выражений для теплоемкости показывает, что C_p для м. м. ч. выше и это различие уменьшается с увеличением размера.

Известны попытки экспериментального наблюдения размерного эффекта теплоемкости^{48, 71, 72}. Комза с соавторами⁷² провели измерения C_p для м. м. ч. палладия, где колебательный вклад в общую теплоемкость велик по сравнению с другими металлами. Метод испарения и конденсации позволил приготовить м. м. ч. хорошо разделенных фракций со средним размером частиц 3 и 6,6 нм. Как показали измерения (рис. 4), теплоемкость м. м. ч. значительно возрастает, причем увеличение C_p больше для относительно меньших частиц. При $T > 20$ К для частиц всех размеров выполняется закон $C \sim T^3$.

При сравнении теории с экспериментом подгоночным параметром была эффективная скорость звука c . Значение c для массивного материала ($c = c_V = 1,56 \cdot 10^5$ см/с) было определено из измерений θ_D , которая для м. м. ч. Pd соответствовала 274 К. Оказалось (рис. 5), что в исследованном температурном интервале количественного согласия теории

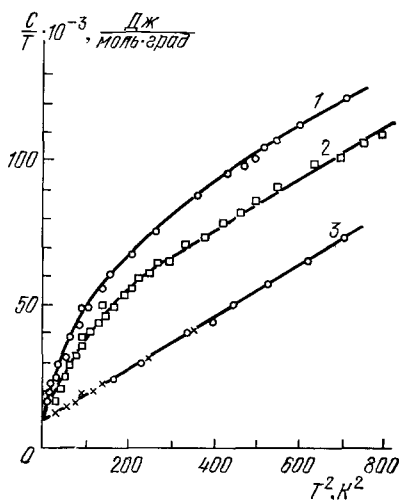


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости м. м. ч. палладия. Размеры частиц (нм): 3,0 (1) и 6,6 (2); 3 — массивный образец⁷².

с экспериментом, используя это значение c_B , достичь не удастся. Лишь в диапазоне температур 1,4—4,4 К наблюдалось неплохое соответствие теоретических и экспериментальных данных при $c = 10^5$ см/с $< c_B$. В интервале 4,4—24 К эффективная скорость звука возрастает до $1,3 \times 10^5$ см/с. Размерные и температурные зависимости c для м. м. ч. палладия показаны на рис. 6. Для сравнения на том же рисунке показана зависимость $c_B(T)$. Очевидно, что S-образный тип зависимости $c_B(T)$, свойственной массивному Pd, реализуется и в м. м. ч., однако имеется общее смещение в область низких температур.

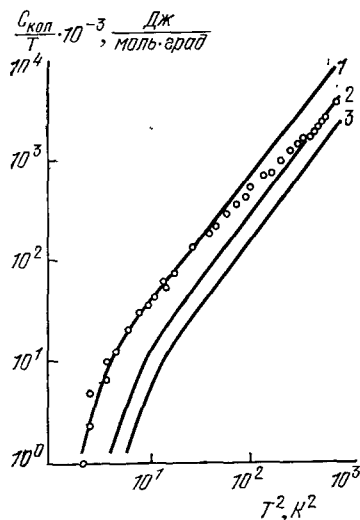


Рис. 5. Температурная зависимость колебательной теплоемкости для м. м. ч. палладия.

Теоретические зависимости при значениях скорости звука (м/с): 10^3 (1), $1,3 \cdot 10^3$ (2) и $1,565 \cdot 10^3$ (3); значки — экспериментальные данные. ⁷².

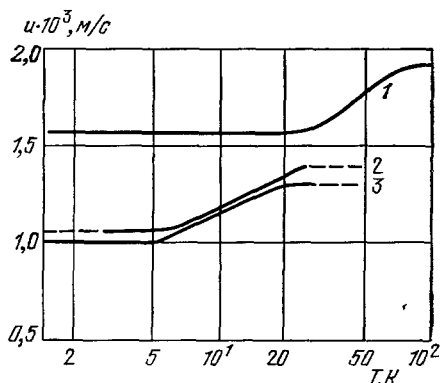


Рис. 6. Температурная зависимость эффективной скорости звука в палладии ⁷².

1 — массивный образец, 2 и 3 — м. м. ч. с размерами, 6,6 и 3,0 нм соответственно.

Из сопоставления данных измерения теплоемкости и, с другой стороны, дебаевской частоты (θ_D), можно заключить, что между температурными и размерными зависимостями θ_D и C_p в м. м. ч. имеется корреляция. Из формулы (14) можно найти соответствующее соотношение:

$$\theta_{D,p}(R, T) = \frac{\hbar}{k_B} \omega_{\max} = \frac{\hbar}{k_B} a'_{\max} R^{-1} u_p(R, T), \quad (15)$$

где ω_{\max} — максимальная частота колебаний частицы. Имея в виду, что θ_D в м. м. ч. большинства материалов меньше ее значения в соответствующих массивных телах θ_B , можно заключить, что эффективная скорость звука в м. м. ч. уменьшается при уменьшении размера, причем по закону более сильному, чем линейный. Интуитивно этот результат нельзя считать неожиданным, вспоминая (см. гл. 2), что в м. м. ч. в среднем атомы имеют меньшее число соседей, иной, по сравнению с макрокристаллами, тип структуры и что своеобразное разрыхление поверхностных слоев сопровождается снижением атомной плотности и эффективным ослаблением сил межатомного взаимодействия.

В том же приближении, рассматривая упругие колебания м. м. ч., плотность состояний которых содержит поправки, обусловленные наличием поверхности (7), можно найти размерную зависимость θ_D ⁷³. Для сферической м. м. ч., содержащей N атомов, граничный волновой вектор

определяется соотношением

$$N = \frac{2}{9\pi} R^3 k_c^3 + \frac{1}{4} R^2 k_c^2 + \frac{2}{3\pi} R k_c, \quad (16)$$

где члены в правой части учитывают объемный, поверхностный и линейный (для сферической частицы — обусловленный кривизной поверхности) вклад. Если $k_0 = (6\pi^2/\nu)^{1/3}$ — граничный волновой вектор в массивном материале (ν — атомный объем), то соотношение (7) можно записать в виде

$$k_0^3 R^2 = R^2 k_c^3 + \frac{9\pi}{8} R k_c^2 + 3k_c, \quad (17)$$

или, с точностью до членов первого порядка $k_c = k_0 (1 + \Delta k/k_0)$,

$$\frac{k}{k_0} = \frac{\theta_D}{\theta_0} \approx \frac{3R^2 k_0^3 + (9\pi/8) R k_0}{3R^2 k_0^3 + (9\pi/4) R k_0 + 3}, \quad (18)$$

где θ_D — дебаевская температура макрокристалла. Другое, менее точное соотношение получается, если в выражении (16) пренебречь для малых частиц слагаемым $R k_c$

$$\frac{\theta_D}{\theta_0} \approx \frac{1 + (3\pi/8 R k_0)}{1 + (3\pi/4 R k_0)}. \quad (19)$$

Наконец, с точностью до членов R^{-2}

$$\frac{\theta_D}{\theta_0} \approx 1 - \frac{3\pi}{8 R k_0}. \quad (20)$$

Для м. м. ч. произвольной формы с площадью поверхности S и объемом V соотношение, аналогичное (19), имеет вид

$$\frac{\theta_D}{\theta_0} \approx \frac{1 + (\pi S/8 V k_0)}{1 + (\pi S/4 V k_0)}. \quad (21)$$

Явления смягчения колебаний в м. м. ч., снижения дебаевской температуры и, соответственно, увеличения среднеквадратичных динамических смещений атомов наблюдались для многих металлов (см. таблицу).

Интересно отметить, что существование этих эффектов позволяет, непосредственно, используя критерий Линдемана, объяснить факты значительного снижения температуры плавления м. м. ч.⁷⁵ по сравнению с температурой плавления соответствующих металлов.

Отмеченная причина изменения дебаевской температуры в м. м. ч. — не единственная. Изучение структуры м. м. ч. (см. гл. 2) показывает, что наряду с относительно разрыхленной поверхностной областью имеется сжатая центральная часть объема малой частицы. Оценить влияние этого эффекта на θ_D мож-

Т а б л и ц а
Отношение температур Дебая в м. м. ч.
и в массивном материале
для некоторых металлов

Металл	Размер частицы, нм	θ_{Dp}/θ_{D0}
Ag ⁷⁴	20	0,75
Ag ⁴³	10—20	0,75—0,83
Al ⁴³	15—20	0,50—0,67
In ⁷¹	2,2	0,8
Pb ⁷¹	2,2	0,87
	3,7	0,90
	6,0	0,92
V ⁴⁸	3,8	0,83
	6,5	0,86
Pd ⁷²	3,0	0,64—0,83
	6,6	0,67—0,89

но, введя лапласовское давление, связанное с эффективной кривизной поверхности. Дебаевская температура связана с величиной объема V

м. м. ч. соотношением

$$\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} = -\gamma_G, \quad (22)$$

где γ_G — постоянная Грюнайзена. Рассматривая изменение объема м. м. ч. под действием лапласовского давления при условии, что изотермическая сжимаемость $\beta = -(\partial \ln V / \partial p)_T$ не зависит от давления, найдем ⁷¹:

$$\ln \left(\frac{\theta_D}{\theta_0} \right) = \gamma_G \beta f \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (23)$$

В первом приближении изменение θ_D равно

$$\Delta \theta \approx \frac{2\gamma_G \beta f \theta_0}{R}. \quad (24)$$

Комбинируя выражение (20) и (24), найдем

$$\frac{\theta_D}{\theta_0} \approx 1 + \left(-\frac{3\pi}{8k_0} + 2\gamma_G \beta f \right) \frac{1}{R}. \quad (25)$$

Очевидно, что в м. м. ч. радиусом R дебаевская температура изменяется как в результате перенормировки колебательного спектра, вызванной конечным размером частицы, так и вследствие влияния всестороннего давления, обусловленного кривизной поверхности. Поскольку β , γ , σ , как правило, положительны, влияние двух отмеченных факторов противоположно по знаку. Численный расчет, выполненный с помощью соотношения (24) для м. м. ч. золота, показал, что эти факторы вносят соизмеримый вклад в размерную зависимость θ_D (рис. 7).

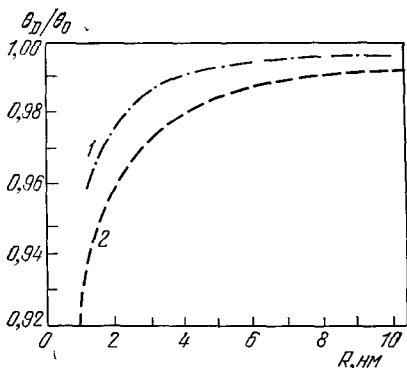


Рис. 7. Зависимость относительной дебаевской температуры от размера м. м. ч. золота ⁷¹.

1 — расчет по формуле (19), 2 — по формуле (24).

По-видимому, м. м. ч., характеризующимся аномально большими значениями среднеквадратичных смещений, присущ заметный ангармонизм. Ангармонические эффекты в м. м. ч. практически еще не исследованы. Можно ожидать, в частности, что м. м. ч. будут характеризоваться большими, чем макрокристаллы, коэффициентами теплового расширения. Предсказаны также различные аномалии в таких процессах, как диффузия ¹, теплопроводность ⁷⁶ и другие поверхностные активационные процессы ^{189, 191–193}.

Эти факторы важны и при анализе взаимодействия м. м. ч. с внешними акустическими полями ^{199–201}.

4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В МАЛЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ

а) Энергетический спектр

В металле конечного размера спектр электронов является дискретным. Систематику уровней в большом объеме можно получить, рассматривая электроны заключенными в большой куб, и используя периодические граничные условия. Дискретность уровней в этом случае можно оценить с помощью соотношения Гейзенберга $\Delta p \cdot a \sim \hbar$. Это позволяет найти

расстояние между уровнями $\delta = \hbar p_0 / 2ma$, где p_0 — граничный импульс Ферми, a — размер системы, m — эффективная масса электронов.

В массивном металле из-за малости расстояний между уровнями энергетический спектр считается квазинепрерывным, и при вычислении статистической суммы она обычно заменяется интегралом от определенной плотности состояний, которая не зависит от граничных условий. В случае малых частиц такой подход не всегда оправдан. Во-первых, малость объема приводит к выраженной дискретности электронных уровней. Когда расстояния между ними сравнимы с энергетическими параметрами рассматриваемого физического явления, дискретность уровней может приводить к аномальным свойствам малых частиц по сравнению со свойствами массивного металла. Во-вторых, в малых частицах нельзя пренебречь особенностью электронных состояний поверхности, вклад которых может стать существенным и даже определяющим.

Первым обратил внимание на особенность электронных состояний м. м. ч. Фрелих⁷⁷. Он представил электронные состояния частиц в виде эквидистантных уровней и вычислил электронную теплоемкость. Оказалось, что при низких температурах теплоемкость C_V м. м. ч. экспоненциально падает с понижением температуры, в то время как для макроскопических образцов эта зависимость линейная.

Несколько позднее теоретически была предсказана низкотемпературная аномалия магнитной восприимчивости⁷⁸. Однако наиболее детально свойства м. м. ч. были проанализированы Кубо^{79, 80} и Горьковым и Элиашбергом⁸¹. Кубо вначале предположил, что распределение электронных уровней в частицах является чисто случайным, и ввел феноменологическую плотность вероятности их распределения. Такой подход обоснован тем, что разброс частиц по размерам, различие в форме и неконтролируемые несовершенства, включая шероховатость их поверхности атомного масштаба, делают распределение уровней в ансамбле м. м. ч. полностью случайным. Поэтому среднее расстояние между электронными уровнями в частице можно найти, используя обычную плотность состояний $dn/d\varepsilon$ на уровне Ферми для массивных металлов,

$$\Delta = \left(\frac{dn}{d\varepsilon} \right)^{-1} = \frac{2\pi^2 \hbar^3}{m p_0 V}, \quad (26)$$

(V — объем частицы)

Горьков и Элиашберг⁸¹, в отличие от Кубо, для описания систематики уровней в ансамбле м. м. ч. использовали статистику распределения уровней в системе высоковозбужденных ядер, математический аппарат которой был к тому времени развит в работах⁸²⁻⁸⁴. Применение такого статистического подхода позволило теоретически предсказать ряд интересных свойств м. м. ч.^{79-80, 85-88}. Остановимся на некоторых свойствах частиц, связанных с особенностями их электронных состояний. При этом рассмотрим случай малых частиц, у которых дискретность уровней не проявляется ($\Delta \ll kT$), а также случай более мелких частиц, когда выраженная дискретность электронных состояний должна играть существенную роль ($\Delta > kT$).

б) Поведение в электромагнитном поле ($\omega \ll \omega_p$)

Согласно классическим представлениям⁸⁹, электрический (p) и магнитный моменты (M) металлических частиц можно записать в виде

$$M = \alpha_m^* H V, \quad \alpha_m^* = \alpha_m' + i \alpha_m'', \quad (27)$$

$$p = \alpha_e^* E V, \quad \alpha_e^* = \alpha_e' + i \alpha_e'', \quad (28)$$

здесь α_m^* и α_e^* — комплексные магнитная и электрическая поляризуемости. Обычно полагают $p = \alpha_e E$, $M = d_m H$. Здесь для удобства электрическая и магнитная поляризуемости представлены в виде отношений α_e/V , α_m/V . Значения α_m' и α_m'' зависят от размера частиц a , их проводимости σ , частоты ω , и для сферических частиц⁸⁹

$$\alpha_m' = \frac{4\pi}{105} \frac{a^4 \sigma^2 \omega^2}{c^4}, \quad (29)$$

$$\alpha_m'' = \frac{a^2 \sigma \omega}{10c^2}, \quad (30)$$

где c — скорость света. Соотношения (29), (30) справедливы для частиц размером $a \ll \delta$, где δ — глубина скин-слоя:

$$\delta = c \sqrt{2\pi\sigma\omega}. \quad (31)$$

Электрическую поляризуемость сферических частиц в общем случае можно выразить через комплексную диэлектрическую проницаемость⁹⁰:

$$\alpha_e' = \frac{3}{4\pi} \frac{(\epsilon' - 1)(\epsilon'' + 2) + \epsilon'^2}{(\epsilon' + 2)^2 + \epsilon''^2}, \quad (32)$$

$$\alpha_e'' = \frac{9}{4\pi} \frac{3\epsilon''}{(\epsilon' + 2) + \epsilon''^2}. \quad (33)$$

В области частот $\omega \ll \omega_p$ у металлов с высокой проводимостью $\epsilon'' \gg \epsilon'$, $\epsilon'' = 4\pi\sigma/\omega$. Поэтому с хорошим приближением можно считать, что для сферической металлической частицы

$$\alpha_e' = \frac{3}{4\pi}, \quad (34)$$

$$\alpha_e'' = \frac{9}{(4\pi)^2} \frac{\omega}{\sigma}. \quad (35)$$

Как видно из (34), величина $\alpha' = 3/4\pi$ является максимально возможной при любых разумных значениях ϵ' и ϵ'' , а отношение $\alpha''/\alpha' \ll 1$ при всех значениях $\omega \ll \omega_p$ (т. е. электрические потери хорошо проводящих частиц пренебрежимо малы).

Можно было предположить, что соотношения (29), (30) и (34), (35) могут измениться, когда дискретность электронных состояний в м. м. ч. станет существенной ($\Delta < kT$, $\omega < \Delta/\hbar$). Согласно результатам работы⁸¹ квантование уровней приводит к сильному изменению поляризуемости частиц. До тех пор, пока частота поля $\omega \ll V_F/a$ (обратного времени пролета электрона от стенки до стенки частицы), а напряженность поля E мала по сравнению с внутренними полями,

$$eEa \ll \Delta; \quad (36)$$

тогда при достаточно высоких температурах, но удовлетворяющих условию

$$kT \ll \sqrt{\Delta \cdot \epsilon_F}, \quad (37)$$

взаимодействие частицы с полем можно рассматривать как взаимодействие с этим полем гигантского атома с некоторой поляризуемостью. В этом случае частица не проявляет своих металлических свойств. Ее поляризуемость можно представить⁸¹ в виде $\alpha_e^* = \alpha_e^0 + \alpha_e^\omega$, где

$$\alpha_e^0 = \frac{e^2 a^2 m^{3/2} \epsilon_F^{1/2}}{5\pi^2 \hbar^2}, \quad (38)$$

$$\alpha_e^\omega = \frac{139}{1200} \frac{e^2}{\pi^2 v_F \hbar} A(z), \quad z = \frac{\pi \hbar \omega}{\Delta}. \quad (39)$$

Функция $A(z)$ является комплексной, и ее осциллирующий характер проявляется в основном для м. м. ч. тяжелых металлов [5]. Из условий (36), (37) следует, что м. м. ч. размером 10 нм при $T < 10^\circ\text{K}$ и в полях $E < 10$ В/см имеют поляризуемость, превышающую на 2—3 порядка поляризуемость обычного металлического шарика такого же размера. В то же время в сильных полях $\alpha_e = 3/4\pi$. Такая аномально большая поляризуемость м. м. ч. противоречит соотношениям (32) и (33). Несмотря на дискретность электронных состояний, для описания электромагнитных свойств м. м. ч. можно использовать диэлектрический формализм. Тогда, подставляя любые значения ϵ' и ϵ'' в соотношения (32), (33), можно показать, что α_e не может превышать величины $3/4\pi$. К такому результату пришли авторы работы⁹¹, показавшие, что соотношения (38) и (39) получены без учета деполяризующего поля частиц.

Рассмотрим экспериментальные результаты по электрической и магнитной поляризуемости малых частиц в переменных полях. Естественно, что поляризуемость отдельно взятой малой частицы измерить экспериментально невозможно. Обычно⁹²⁻⁹⁴ образцы готовят в виде взвеси частиц в диэлектрической матрице. При небольших концентрациях существует простая связь между диэлектрической и магнитной проницаемостями и объемной концентрацией частиц:

$$\epsilon^* = \epsilon_0 (1 + 4\pi\alpha_e^*\theta), \quad (40)$$

$$\mu^* = \mu_0 (1 + 4\pi\alpha_m^*\theta), \quad (41)$$

ϵ_0 , μ_0 — диэлектрическая и магнитная проницаемости матрицы. Выражения (40), (41) являются линейным приближением известного соотношения Клаузиуса — Моссотти и справедливы, когда $|4\pi\alpha_m\theta| \ll 1$ и $|4\pi\alpha_e\theta| \ll 1$. Экспериментальные исследования по влиянию квантования электронных состояний на поляризуемость частиц бериллия, меди и алюминия были впервые проведены Петининым В. И. и Науменко И. Г. в широком диапазоне частот (10^3 — 10^{10} Гц), электрических полей (10^3 — 10^4 В/см) и температур (1,8 — 300 К). Частицы были получены испарением металлов в потоке инертных газов⁹⁴, имели сферическую форму и сравнительно небольшой разброс по размерам.

Измерение ϵ' на частоте 10^3 проводилось мостовым методом с помощью плоского конденсатора, а на частотах 10^7 Гц — с помощью цилиндрического конденсатора, включенного в контур порогового генератора. Относительная погрешность ϵ' при изменении напряженности E на частоте 10^3 Гц не превышала 1%, а на частоте 10^7 Гц — 0,1%. Наибольшая относительная точность ϵ' и μ' была достигнута на СВЧ — 0,05%. Измерения ϵ' и μ' на СВЧ проводились резонансным методом⁹⁵.

В результате удалось установить, что в частотном диапазоне 10^3 — 10^{10} Гц для частиц меди, алюминия и бериллия с размерами 10—100 нм значения α_e^* и α_m^* полностью определяются соотношениями (29), (30), (34), (35) и не зависят от величины напряженности электрического поля E . Линейные же соотношения (40), (41) удовлетворительно выполняются для $\theta < 2 \cdot 10^{-2}$. При больших значениях θ или при нарушении однородности взвеси связь между ϵ^* , μ^* и α_e^* , α_m^* становится нелинейной.

Никаких особенностей электрической поляризуемости не наблюдалось и на малых частицах золота⁹² в области размеров 2,5 ÷ 6,0 нм и на частицах серебра⁹³ размером 4,0 нм. Таким образом, можно считать, что квантование уровней в м. м. ч. не изменяет их поведения в электрическом поле. В то же время экспериментальные результаты⁹⁶⁻⁹⁸ по исследованию поглощения м. м. ч. алюминия электромагнитного излучения в далекой

инфракрасной области ($10^{11} - 10^{13}$ Гц) сильно отличаются от теории ^{81, 99-103}.

Воспользовавшись формулой (73.2) из ⁸⁹, а также выражениями (30), (35) для α_e'' и α_m'' , найдем вначале коэффициент поглощения сферическими частицами без учета дискретности их электронных состояний:

$$\beta = \theta \left(-\frac{9}{4\pi} \frac{1}{\sigma c} + \frac{4\pi a^2 \sigma}{10c^3} \right) \omega^2. \quad (42)$$

Таким образом, в классическом случае коэффициент поглощения электромагнитного поля частицами $\sim \omega^2$.

Для м. м. ч. с выраженным квантованием уровней зависимость $\beta(\omega)$ должна иметь осциллирующий характер ⁸¹. Коэффициент поглощения β для таких частиц можно представить в следующем виде ¹⁰³:

$$\beta = A\theta \frac{a\omega^2}{v_{Fc}} \Phi(\chi); \quad (43)$$

здесь A — константа, зависящая от материала частиц, $\chi = \pi\hbar\omega/\Delta$. Функция $\Phi(\chi)$ сложным образом зависит от χ и для тяжелых металлов осциллирует с ростом χ , а для легких металлов плавно выходит на постоянную величину (рис. 8). Экспериментальные значения β определялись по резуль-

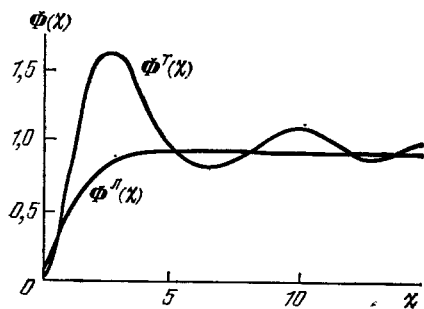


Рис. 8. Вид функции $\Phi(\chi)$.
 $\Phi^T(\chi)$ — характер зависимости для м. м. ч. тяжелых металлов, $\Phi^L(\chi)$ — для м. м. ч. легких металлов.

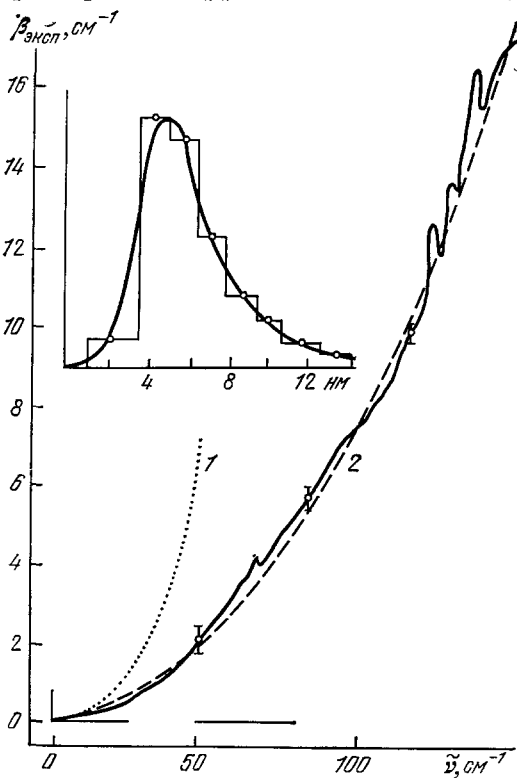


Рис. 9. Спектральная зависимость коэффициента поглощения для м. м. ч. алюминия ¹⁵⁰.

Размеры: 1 — 15 нм, 2 — 4,8 нм; $\gamma_{\text{эксп}} = 9 \cdot 10^{-4}$ см. На вставке показана функция распределения частиц по размерам ($\bar{x} = 4,8$ нм, дисперсия $\sigma = 1,60$).

татам измерения отношения пропускания I_1/I_2 образцов с двумя различными толщинами слоев частиц l_1 и l_2 по формуле

$$\beta_{\text{эксп}} = (l_1 - l_2)^{-1} \ln \frac{I_1}{I_2}, \quad (44)$$

где I — интенсивность излучения, прошедшего через образец ⁹⁷⁻⁹⁹.

На рис. 9 приведены экспериментальные зависимости $\beta_{\text{эксп}}$ для частиц алюминия размером 4,8 и 15 нм. Обе кривые хорошо аппроксимируются

выражением

$$\beta_{\text{эксп}} = \gamma \omega^2, \quad (45)$$

что качественно согласуется с (42), (43). Однако в действительности количественного согласия между теоретическим и экспериментальным значениями β нет, и причина возникающих недоразумений состоит в том, что абсолютные значения $\beta_{\text{эксп}}$ на несколько порядков превышают теоретические. Можно предполагать, что аномально большие коэффициенты поглощения обусловлены эффектами взаимодействия между частицами, точнее, токовыми состояниями, возникающими в ансамблях контактирующих малых частиц за счет обмена электронами между ними.

в) Поведение в магнитном поле

Особенности малых частиц металлов проявляются и при намагничивании их в постоянном поле. Здесь существенны несколько сторон, связанных с малостью их размера. Во-первых, в малых частицах релаксация спинов определяется в основном рассеянием электронов на поверхности. Во-вторых, дискретность электронных и фононных состояний может заметно изменить сам релаксационный механизм. Наконец, частицы становятся настолько малыми, что их паулиевский парамагнетизм может быть затенен парамагнетизмом Кюри, порожденным частицами с нечетным числом электронов.

Рассмотрим вначале роль поверхности в релаксации электронных спинов. Линия ЭПР малых частиц, размер которых меньше скин-слоя, имеют обычную лоренцеву форму¹⁰⁵

$$P = \frac{\gamma^2 H^2 \tau_c \chi_0 H_1^2}{1 + \gamma^2 \tau_c^2 (H_0 - H)^2}, \quad (46)$$

где H_0 — резонансное поле, χ — статистическая восприимчивость, H_1 — амплитуда высокочастотного поля, τ_c — эффективное время релаксации спинов электронов проводимости, γ — гиромагнитное отношение. Электронные спины могут изменить свою ориентацию при взаимодействии с колебаниями решетки, примесными атомами и дефектами, при столкновении с поверхностью. Учитывая, что все эти механизмы независимы, τ_c можно представить в виде¹⁰⁵

$$\tau_c^{-1} = \tau_v^{-1} + \tau_s^{-1}, \quad (47)$$

$$\tau_v^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_i^{-1}, \quad (48)$$

τ_r , τ_i , τ_s — времена релаксации при взаимодействии спинов с решеткой, примесями и поверхностью соответственно.

Время поверхностной релаксации τ_s для сферических частиц диаметром a определяется выражением¹⁰⁵

$$\tau_s = \frac{2}{3} \frac{a}{\epsilon v_F}, \quad (49)$$

где a — диаметр частиц, ϵ — вероятность переворота спина электрона на поверхности. Величина ϵ дает некоторую информацию о характере поверхности; в принципе она может быть использована для изучения особенностей строения поверхности металлов.

Для частиц, содержащих большое количество примесей ($\lambda < a$), зависимость $\tau_s(a)$ должна иметь¹⁰⁵⁻¹⁰⁹ квадратичный характер:

$$\tau_s = \frac{2a^2}{\epsilon v_F \lambda}. \quad (50)$$

Однако теоретически было показано¹¹⁰, что соотношение (50) для малых частиц практически не реализуется. Это можно также увидеть из рассмотрения динамики переворота спинов, поляризованных полем, с учетом диффузии их к поверхности частиц. При включении поля концентрация n таких электронных спинов в точке r изменяется в соответствии с уравнением

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \frac{n}{\tau_V}, \quad (51)$$

при граничном условии

$$D \frac{\partial n}{\partial r} \Big|_{r=a} = \frac{\varepsilon_n v_F}{4}, \quad (52)$$

которое соответствует перевороту спинов на поверхности частиц с вероятностью ε . В общем случае $n = n(r, t)$. Однако если времена диффузии спинов τ_D ($\tau_D \sim a^2/D$) между стенками малы по сравнению с τ_V и τ_S , то можно считать, что $n(r, t) = n(t)$. Тогда из (51), (52) следует соотношение (49). Обычно $\tau_V, \tau_S > 10^{-9}$ с. Оценим τ_D для частиц размером 100 нм, исходя из того, что $D \approx (1/3) \lambda v_F$. Если $v_F \sim 10^8$ см/с, $\lambda \sim 1$ нм (случай очень «грязного» металла), то $\tau_D \sim 10^{-11}$ с. Таким образом, соотношение (49) остается справедливым и для очень «грязных» частиц.

Прежде чем перейти к изложению экспериментальных данных, проанализируем вначале основные теоретические предсказания о влиянии выраженной дискретности электронных состояний на магнитную восприимчивость и спиновую релаксацию м. м. ч. Магнитная восприимчивость таких частиц исследовалась ранее с учетом четности числа электронов в частицах⁷⁹⁻⁸¹. Оказалось, что в малых магнитных полях, когда зеемановская энергия меньше среднего расстояния между уровнями $\mu H \ll \Delta$, электронный спиновый парамагнетизм м. м. ч. с четным числом электронов (четные м. м. ч.) подавляется до нуля при низких температурах ($kT \ll \Delta$). У частиц с нечетным числом электронов (нечетные м. м. ч.) парамагнетизм, наоборот, усиливается с понижением температуры согласно закону Кюри⁸⁵. Однако этот парамагнетизм является очень слабым, так как вклад его соответствует всего лишь одному магнетону Бора на частицу и его

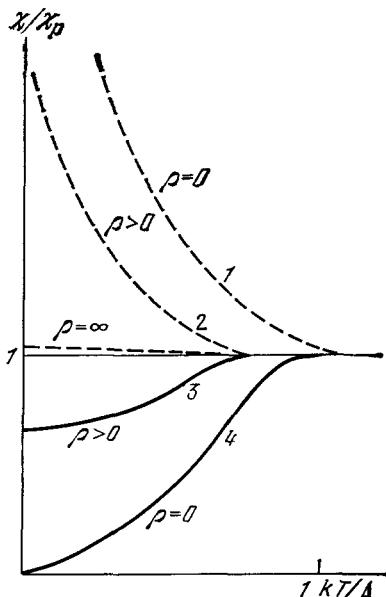


Рис. 10. Спиновая восприимчивость м. м. ч.

1, 2 — нечетные частицы, 3, 4 — четные частицы.

можно выделить только при очень низких температурах⁸¹. Строгое математическое обоснование этого явления было дано в работе⁸⁵. Однако в этой работе не был рассмотрен эффект перемешивания волновых функций электронов с разным направлением спинов из-за спин-орбитального взаимодействия. Впоследствии это было учтено¹¹¹⁻¹¹³, и оказалось, что даже из-за слабого спин-орбитального взаимодействия парамагнетизм четных частиц не исчезает при уменьшении температуры до нуля, а стремится к некоторой величине. Парамагнетизм нечетных частиц в этом случае изменяется согласно модифицированному закону Кюри. На рис. 10 при-

ведены теоретические зависимости относительной спиновой восприимчивости «четных» и «нечетных» частиц от отношения kT/Δ , рассчитанные в работе ¹¹¹. Параметр p характеризует степень перемешивания спиновых состояний и выражается через эффективную энергию этого взаимодействия ¹¹¹:

$$p = 2\pi \left(\frac{H_{S_0}}{\Delta} \right)^2. \quad (53)$$

При $\Delta < kT$ или $p = 1$ (случай сильной спин-орбитальной связи) парамагнетизм четных и нечетных частиц стремится к паулиевскому парамагнетизму.

Особенностью магнетизма малых частиц является зависимость их восприимчивости и формы линии ЭПР от величины напряженности магнитного поля ^{81, 85}. Для частиц металлов со слабым спин-орбитальным взаимодействием ($H_{S_0} \approx 0$) парамагнитная восприимчивость испытывает малые осцилляции ⁸¹,

$$\chi_{||} = \chi_{\infty} \left[1 - \frac{\Delta}{(2\pi\mu H)^2} + \frac{1 + \cos^2(2\pi\mu H/\Delta)}{(2\pi\mu H/\Delta)^4} \right]. \quad (54)$$

Для частиц легких металлов интенсивность сигнала ЭПР в зависимости от H определяется выражением ⁸¹

$$\chi_{\perp} \approx \frac{H_0^2}{H_0^2 - H^2} \frac{1}{H} \int_0^H \chi_{||} dH. \quad (55)$$

Таким образом, в эксперименте интенсивность линии ЭПР должна проявить квантовое изменение с величиной магнитного поля. Естественно, это можно наблюдать при условиях $kT < \Delta$ и $\mu H < \Delta$. При нарушении этих неравенств форма линии ЭПР описывается соотношением (45). Дискретность электронных уровней должна также влиять и на релаксационные процессы в м. м. ч. В массивном металле изменение зеемановской энергии при релаксации электронных спинов обычно компенсируется кинетической энергией электронов. Однако при наличии дискретности уровней такая перекачка энергии становится затруднительной. Препятствием для релаксации является и дискретность фононного спектра ($\Delta\epsilon \approx \hbar u/a$, u — скорость звука, a — размер частиц).

Основной процесс спиновой релаксации в частицах при низких температурах обусловлен спин-орбитальным взаимодействием. Соответствующее время релаксации может быть оценено с помощью известного соотношения Эллиота:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{v_F}{a} (\Delta g)^2. \quad (56)$$

Величина $\Delta g = g_0 - g$ зависит от эффективной энергии спин-орбитального взаимодействия и ширины соответствующей запрещенной зоны E :

$$\Delta g \sim \frac{H_{S_0}}{E}. \quad (57)$$

Соотношение (56) определяет время релаксации до тех пор, пока размер частиц не станет таким, что $a \cdot \Delta \sim \hbar v_F$. В этой области размерных эффектов τ теряет смысл времени релаксации и скорее дает величину спин-орбитального взаимодействия ¹¹⁴. В этом случае τ можно записать в виде ⁸⁰

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\hbar} \frac{H_{S_0}^2}{\Delta}. \quad (58)$$

Учитывая, что $\Delta \sim a^{-3}$, и сопоставив (58) с (56), получим $H_{s0} \sim a^{-2}$. Таким образом, для крупных частиц, в которых электронный спектр квазинепрерывен, спин-орбитальное взаимодействие является причиной релаксации спина. С другой стороны, для очень мелких частиц можно ожидать выполнения неравенства $\Delta > H_{s0}$. В последнем случае спин-орбитальное взаимодействие представляет собой слабое возмущение дискретных одноэлектронных состояний в частице. Для каждого конкретного металла может существовать определенный диапазон размеров частиц, в котором дискретность ярко выражена, и в то же время взаимодействие H_{s0} сравнимо с расстоянием между уровнями Δ или даже превышает его. Естественно, что в этом случае эффективность релаксационного процесса резко возрастает, подавляется аномалия магнитной восприимчивости.

Кавабата ⁸⁶ рассчитал остаточную ширину линий ЭПР $\delta\omega_e$ и величину смещения резонанса $\Delta\omega_e$ при низких температурах:

$$\delta\omega_e \sim \frac{\hbar\omega_z}{\tau\Delta}, \quad (59)$$

$$\Delta\omega_e = -\frac{\hbar\omega_z}{\tau\Delta}. \quad (60)$$

Эти оценки справедливы при

$$\tau\Delta \gg \hbar \text{ и } \hbar\omega_z \ll \Delta \quad (61)$$

(ω_z — резонансная частота). При уменьшении размера частиц ($a \rightarrow 0$), как видно из (59 и 60), $\delta\omega_e \sim a^2$ и $\Delta\omega_e \sim a^2$. Для чистых металлов с малой величиной спин-орбитального взаимодействия при выполнении условия (61) можно ожидать чрезвычайно малой ширины линии ЭПР.

Исследования спиновых состояний электронов проводимости методом ЭПР были проведены на частицах лития ^{94,109,116–121}, натрия ^{122–125}, серебра ^{126,127}, платины ^{126–128}, золота ^{129,130}. Характерной особенностью линий ЭПР достаточно мелких частиц является наличие крыльев, искажающих их лоренцеву форму ^{94,124}. Такое уширение, вероятно, связано с тем, что в реальных образцах всегда имеется некоторый разброс по размерам. Поскольку же время спиновой релаксации зависит от размера частиц (см. соотношение (47)), экспериментальные кривые представляют собой суперпозицию линий ЭПР частиц разного размера. Наблюдаемую форму линий ЭПР можно, по-видимому, описать с помощью соотношения (46) и функции распределения частиц по размерам:

$$\frac{dp}{dH} \approx 2\gamma^4 H_0^2 H_1^2 \chi_0 \sum V(r_i) \tau_c^2(r_i) \frac{H_0 - H}{[1 + \gamma^2 \tau_c^2(r_i) (H_0 - H)^2]^2}; \quad (62)$$

здесь H_0 — резонансное поле, $V(r_i)$ — объемная доля частиц радиусом r_i , $\tau_c(r_i)$ представляется выражением (46).

Наиболее детально влияние размера частиц на ширину линии ЭПР было исследовано в литии и натрии. На рис. 11 и 12 приведены зависимости ΔH от размера частиц, полученные при комнатных температурах и построенные на основе данных, взятых из разных работ. Эти зависимости четко демонстрируют связь ширины линии с размером частиц. Характерно, что данные всех работ по частицам натрия указывают на постоянный рост ширины линии ЭПР с уменьшением размера частиц. Для частиц же лития в работе ¹¹⁹ наблюдалось резкое падение ΔH при уменьшении размера частиц от 100 нм до 10 нм. Авторы ¹¹⁹ объясняют это явление дискретностью электронных состояний. Предполагается, что при выполнении условия

$$\mu_B H \ll \Delta \quad (63).$$

превращение зеемановской энергии в энергию фононов затруднена, и это приводит к снижению вероятности переворота спина при столкновении с поверхностью. Никаких существенных особенностей в интенсивности, форме и положении линий ЭПР при охлаждении до 1,5 К не было обнаружено¹¹⁹. Однако падение ΔH при уменьшении размера частиц лития, наблюдаемое в¹¹⁹, трудно связать с квантованием уровней.

Как следует из работ^{78,81}, квантование уровней может проявиться в каких-либо физических явлениях только при условии, что энергетические факторы, способные перемешать систему уровней, оказываются

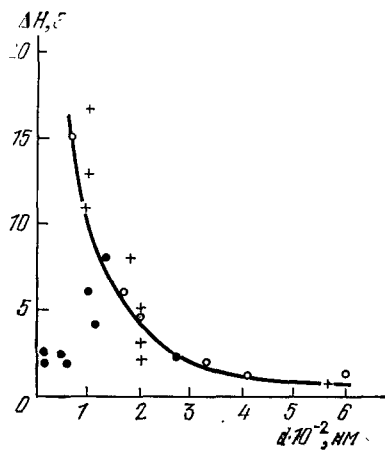


Рис. 11. Зависимость ширины линии ЭПР от размера м. м. ч. лития.

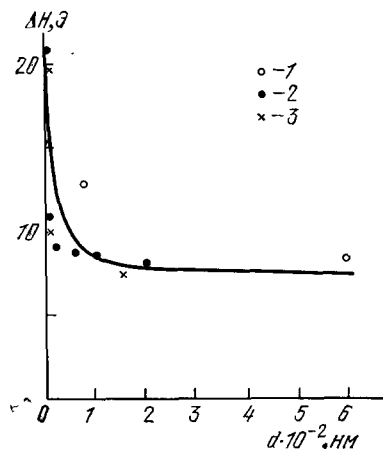


Рис. 12. Зависимость ширины линии ЭПР от размера частиц натрия.
1 — по¹²², 2 — по¹²³, 3 — по¹²⁴.

меньше дискретности этих уровней. Для обнаружения эффекта квантования в магнитном поле, естественно, необходимо, чтобы $\mu H < \Delta$ и $kT < \Delta$. Для представленных на рис. 11 и 12 размеров частиц второе условие при $T = 297$ К не выполняется. Используя эти неравенства и соотношение (26), можно показать, что для проявления квантования уровней физический размер частиц должен быть меньше a_H и a_T , определяемых формулами

$$a_H \approx \left(\frac{2\pi\hbar^3}{m^2 v_F \mu_B H} \right)^{1/3}, \quad (64)$$

$$a_T \approx \left(\frac{2\pi\hbar^3}{m^2 v_F kT} \right)^{1/3}. \quad (65)$$

Полагая $m \sim 10^{-27}$ г, $v_F \sim 10^8$ см/с, получим, что в поле $H = 3000$ Гс $a_H \sim 12$ нм, а при $T = 300$ К $a_T \sim 2$ нм.

Узкая линия в спектре ЭПР частиц лития (а ~ 60 нм) была обнаружена и в работе⁹⁴. Интенсивность этой линии возрастала при понижении температуры. У частиц лития такого же размера, содержащих примесные атомы натрия, узкая линия отсутствовала. Прежде чем выяснить природу этой линии, рассмотрим влияние примесей на релаксацию электронных спинов в малых частицах. В работе¹¹⁷ был изучен вклад примесных атомов натрия в релаксацию спинов в малых частицах лития. На рис. 13 приведены зависимости τ^{-1} от d^{-1} для таких частиц. Из рисунка видно, что экспериментальные результаты хорошо ложатся на прямые, отличающиеся по наклону, но практически сходящиеся в одной точке на оси ординат, которая, согласно выражению (47), соответствует τ_V .

Таким образом, примесные атомы натрия практически не влияют на τ_v в малых частицах лития, но заметно уменьшают вероятность переворота спинов при столкновении электронов с поверхностью. Это могло произойти только благодаря выходу атомов натрия на поверхность частиц, т. е. вследствие фундаментальной особенности малых частиц самоочищаться от примесей и дефектов ¹¹⁷ *). Поверхность всегда является эффективной ловушкой для примесей и дефектов, и у малых частиц благодаря диффузионным процессам, даже при сравнительно низких температурах примеси быстро покидают объем ($\tau \sim a^2/D$) и концентрируются на поверхности. Это вызывает в свою очередь изменение вероятности ε переворота

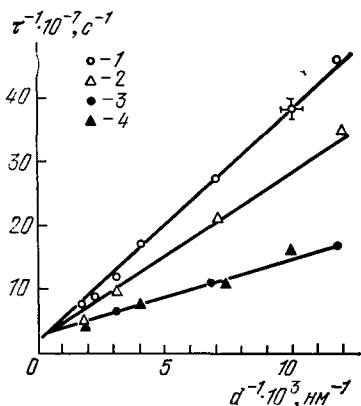


Рис. 13. Зависимость τ^{-1} от размера м. м. ч. лития с содержанием натрия.

Менее 0,03% (1), 2% (2), 3% (3) и 4% (4).

рассматривать как акустический резонатор, минимальная частота которого устанавливается размером, $\nu_{\min} = u/2d$ (u — скорость звука). Таким образом, фононы в изолированной частице, меньшей $\hbar\nu_{\min}$, возбудиться не могут ⁷⁹. Это относится как к объемным, так и к поверхностным колебаниям. Так как релаксация спинов электронов проводимости обусловлена в основном взаимодействиями с фононами и передачей зеемановской энергии решетке в результате прямого и рамановского процессов, то при $\mu H < \hbar\nu_{\min}$ скорость релаксации будет уменьшаться. Это также позволяет объяснить качественно наблюдаемый эффект, особенно если учесть, что $\nu_{\min} \sim 10^{10}$ Гц соответствует уже размерам частиц $a \sim \sim 50$ нм. Следует подчеркнуть интересную особенность в релаксации электронных спинов как в м. м. ч. лития, так и в массивных образцах, которая до сих пор не получила достаточно четкой теоретической интерпретации. Она связана с независимостью релаксационного механизма электронов проводимости в этом металле от температуры. Обычно предполагается, что в литии превалирующую роль в релаксации электронных спинов играют примесные атомы. Однако экспериментальные исследования на образцах с различным содержанием примесей, включая и м. м. ч.,

спина на поверхности. Характерно, что у частиц чистого лития $\varepsilon \approx 5 \cdot 10^{-6}$ с, а у «грязного» — $\varepsilon \approx 2 \cdot 10^{-6}$ с ⁹⁴. Последнее значение ближе по величине к вероятности переворота спина при рассеянии электронов на поверхности частиц натрия ¹²², где $\varepsilon \approx 2 \cdot 10^{-6}$ с. Очень близкие значения ε для частиц лития были найдены в работах ^{109, 119}, а для частиц натрия — в работах ^{123, 124}. Причины появления узкой линии у частиц лития ⁹⁴, возможно, связаны с парамагнитными примесями на поверхности. Отсутствие такой линии в спектре ЭПР частиц натрия и «грязных» частиц лития с примесью натрия может быть связано с тем, что натрий не образует таких парамагнитных примесей.

Существует альтернативное объяснение наблюдаемого эффекта, обусловленное «обрезанием» фононного спектра в малых частицах ¹²². Малую частицу можно

*) Общим свойством, характерным для двухкомпонентных м. м. ч., является их склонность к концентрационному расслоению, в результате которого поверхностные слои обогащаются, а внутренние области обедняются вторым компонентом. Этот эффект, впервые предсказанный в работе ¹⁷ и экспериментально подтвержденный в работе ⁹⁰, возможен даже в том случае, когда в массивном состоянии компоненты растворимы неограниченно.

до сих пор не показали никакой зависимости ширины линии от температуры. При этом вклад поверхности, несмотря на малую вероятность переверота спина на ней, четко прослеживается. Более того, у натрия очень хорошо проявляется температурная зависимость ширины линии даже у частиц размером 20 нм. На рис. 14 приведены результаты экспериментальных исследований по влиянию температуры на ΔH у частиц натрия^{122, 123}. Хотя у частиц размером ~ 2 нм почти 75% от общего числа атомов участвуют в формировании поверхности (и поэтому их можно считать «примесью»), влияние температуры на релаксацию электронных спинов хорошо видно. Кстати, заметим, что в работе¹²³, даже у частиц размером 2 нм, никакого влияния квантования электронных уровней и «четности» и «нечетности» числа электронов в них на спектр ЭПР обнаружено не было.

Исследованиям эффекта квантования электронных уровней в малых частицах лития и натрия посвящены также работы^{116, 118, 120, 124}. Кристина Таупин¹¹⁶ изучала парамагнитный резонанс малых частиц лития в облученных кристаллах LiF. Она обнаружила, что при отжиге облученных образцов спектр ЭПР имеет очень узкую линию. Интенсивность этой линии увеличивалась с понижением температуры. Кроме того, спектр ядерного магнитного резонанса в таких частицах показал наличие сравнительно узкой несмещенной относительно матрицы линии. Результаты этой работы интерпретируются следующим образом. При отжиге облученных образцов, наряду с крупными частицами, формируются мелкие пластинчатые образования лития, толщина которых меньше 1 нм. В этих образованиях и проявляются квантования электронных состояний. При этом нечетность числа электронов в одних образованиях приводит к появлению температурно зависящего парамагнетизма, а четность числа электронов в других — к падению парамагнетизма до нуля. Последнее и обуславливает появление линии ЯМР с нулевым найтовским сдвигом. Здесь уместно отметить, что исследования методом ЭПР аналогичных образцов^{109, 131–133} не выявили никаких эффектов квантования электронных состояний в образовавшихся после отжига частицах лития.

Интересные результаты были получены при исследовании малых частиц лития в матрице CO_2 ¹¹⁸ и ксенона¹²⁰. На частицах лития в матрице CO_2 было обнаружено уменьшение спин-решеточного времени релаксации при уменьшении температуры и размера частиц. Однако в этой матрице не удалось избавиться от присутствия одиночных атомов лития. В ксеноновой матрице линия ЭПР имела правильную форму и ее интенсивность зависела от температуры (рис. 15). В области высоких температур парамагнитная восприимчивость частиц соответствует парамагнетизму Паули, а в области низких — изменяется по закону Кюри. Парамагнетизм Кюри был также обнаружен у более мелких частиц лития, размером всего лишь 1 нм¹²⁶, у частиц платины диаметром 2,2 нм, взвешенных в желатине¹²⁸, у частиц алюминия $a \sim 2$ нм в инертной матрице¹²⁷.

В ряде работ^{122–124} было обнаружено заметное уширение линий ЭПР в малых частицах натрия в области температур ниже 100 К (см. рис. 14).

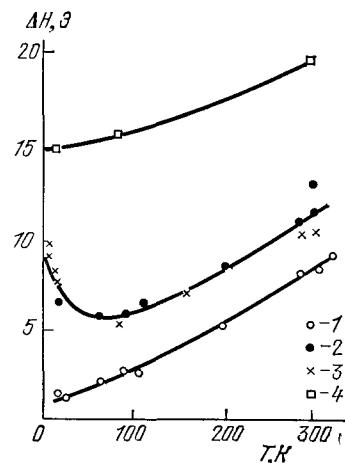


Рис. 14. Зависимость ширины линии ЭПР от температуры для м. м. ч. натрия.

Размеры (нм) = 600 (1), 70 (2)¹²², 15 (3) и 2 (4)¹²⁴.

Авторы этих работ установили, что это уширение связано с влиянием эффекта насыщения линий ЭПР из-за уменьшения времени спин-решеточной релаксации. По мнению Гордона¹²⁴, такая особенность малых частиц натрия связана с дискретностью электронных уровней, а авторы работы¹²² связывают ее с дискретностью фононного спектра. К настоящему времени трудно отдать предпочтение тому или другому механизму.

Аномалии магнитной восприимчивости малых частиц проявляются весьма определенно и в исследованиях ЯМР, в частности, в сдвиге Найта¹³⁴⁻¹⁴⁰. Известно, что вследствие сверхтонкого взаимодействия электронов проводимости ядром, линии ЯМР сдвинуты относительно диэлектрических веществ, содержащих аналогичные ядра. Величина этого найтовского сдвига определяется следующим выражением:

$$K = \frac{8\pi}{3} \frac{\chi_p}{N_0} |\chi_F(0)|^2; \quad (66)$$

здесь N_0 — число ядер в единице объема, $|\chi_F(0)|^2$ — средняя плотность вероятности всех электронных состояний на сфере Ферми в месте расположения ядра. Как следует из (36), сдвиг Найта прямо пропорционален

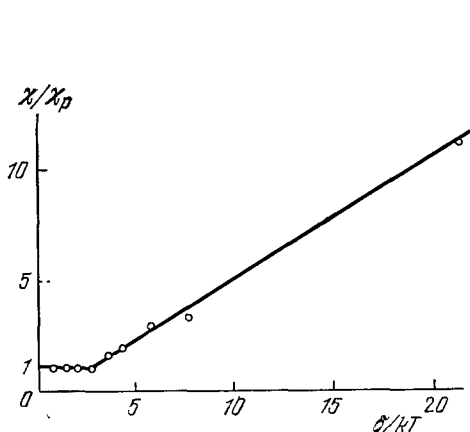


Рис. 15. Зависимость χ/χ_p от отношения δ/kT для м. м. ч. лития размером 3,2 нм.

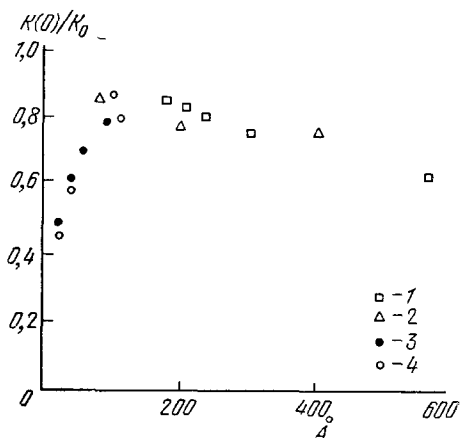


Рис. 16. Зависимость сдвига Найта от размера м. м. ч. олова (1 — по¹³⁸, 2 — по¹⁴¹, 3 — по¹⁴²) и меди (4 — по¹³⁷).

парамагнитной восприимчивости электронов проводимости. Следует подчеркнуть, что при исследовании ЭПР и измерения магнитной восприимчивости χ может маскироваться примесным парамагнетизмом. Сдвиг Найта позволяет выделить только парамагнетизм электронов проводимости.

Как уже было отмечено выше, Таупин впервые при исследовании малых частиц лития в спектре ЯМР обнаружила линию с нулевым сдвигом Найта¹¹⁶. Наблюдаемую линию можно объяснить присутствием в образце ультрамалых частиц лития с четным числом электронов, у которых согласно результатам работы⁸⁸ χ должно быть равно нулю. Аналогичный результат был получен при очень низких температурах и в четных частицах алюминия¹³⁴. У малых частиц олова¹³⁸ и меди^{136,137} парамагнетизм сохранял остаточное значение. На рис. 16 приведены экспериментальные зависимости относительно сдвига при $T = 0$ соответственно для олова^{138,141,142} и меди¹³⁷. Из представленных данных следует, что с уменьшением размера частиц и повышением температуры χ падает, но сохраняет остаточные значения при $T = 0$. Такое поведение $\chi(T)$ может быть объяснено с учетом смешения уровней, соответствующих основному

синглетному состоянию и возбужденным триплетным состоянием. Это приводит к неполному спариванию и, естественно, сохранению парамагнитной восприимчивости при $T = 0$. Здесь уместно отметить, что в ансамблях малых частиц, по-видимому, одинакова вероятность образования частиц с четным и нечетным числом электронов. Однако влияние нечетности частиц на сдвиг Найта экспериментально практически не проявляется. Наличие нечетности частиц должно было бы увеличивать сдвиг Найта при понижении температуры. Это привело бы к появлению дуплета линий ЯМР, одна из которых сдвигалась бы в одну сторону, а другая — в другую при понижении температуры. Такое противоречие до сих пор не получило должного объяснения. Возможно, что все частицы являются четными. Это может быть следствием более высокой химической активности нечетных частиц, являющихся, по существу, радикалами. Они более эффективно, чем четные частицы, могут вступать в химическую связь с любой молекулой, попавшей на поверхность, и тем самым один неспаренный электрон, образуя валентную связь, уйдет из зоны проводимости. При любых условиях получения частиц всегда найдется одна молекула на частицу, способная образовать химическую связь.

Возможно также, что нарушение четности частиц и их остаточный парамагнетизм при нулевой температуре обусловлен электронным обменом между частицами путем туннелирования электронов через диэлектрической барьер¹⁴⁷.

5. ОПТИЧЕСКИЕ И ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА

а) Поглощение излучения

Оптические свойства частиц, в особенности благородных металлов, исследуются уже давно. Частицы для таких исследований готовятся в виде коллоидных растворов¹⁴⁴⁻¹⁴⁶, в фоточувствительных стеклах¹⁴⁴, путем роста островковых металлических^{7,147-149} или металло-керамических пленок $\text{Au} - \text{SiO}_2$, а также путем испарения в газе⁴.

Характер поглощения света м. м. ч. хорошо демонстрирует рис. 17, на котором представлены зависимости пропускания света частицами золота размером 4 нм¹⁵⁰. Образцы готовились путем напыления частиц на стекло и отличались толщиной слоя. В диапазоне от 500 до 600 нм во всех случаях имеется отчетливый минимум прозрачности, который отсутствует в массивных образцах. Для интерпретации полученных зависимостей авторы¹⁵⁰ использовали различные теоретические модели¹⁵¹⁻¹⁵³, учитывающие эффекты взаимодействия между частицами и влияние формы частиц. С этой целью было проведено детальное исследование оптической проницаемости среды, в она теоретически оценивалась с помощью данных о поляризуемости частиц и их ориентации. Характерно, что влияние взаимодействия кластерных систем на их оптические свойства не учитывалось.

Согласно теоретическим расчетам Митчелл¹⁵⁴ теоретическая модель поглощения м. м. ч. рассчитывается с помощью комбинации диэлектрической проницаемости таких-то сферических размеров с эффектом плазменного резонанса при $0 < I < 10$ нм (или, если угодно, $\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_1$) является характерной для массивного материала. Однако значение ϵ для частиц, у которых энергетический спектр дискретен, зависит от размера r . Более того, зависит от частоты не монотонно, а описывает резонансы переходов между электронными состояниями¹⁵⁶. Правда, практически сложно приготовить $10^{10}-10^{13}$ частиц идентичных размеров и формы, необходимых для экспериментальных исследова-

дований, и поэтому для ансамбля частиц эти осцилляции сглаживаются. Однако усредненное по ансамблю значение ε несет на себе следы дискретности спектра и отличается от значения диэлектрической проницаемости массивного материала. Размерная зависимость мнимой части среднего значения ε имеет вид ^{156,157}:

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_0(\omega) + \frac{A(\omega)}{\omega R}. \quad (67)$$

Для функции $A(\omega)$ в рамках различных моделей были получены несколько отличные выражения ^{156,157}. Оптическое поглощение электродами проводимости в массивных металлах существенно в диапазоне частот

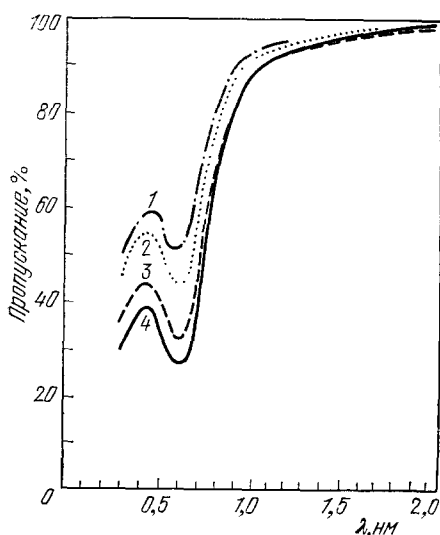


Рис. 17. Зависимость от длины волны пропускания света через слой м. м. ч. золота толщиной 0,29 (1), 0,32 (2), 0,36 (3) и 0,55 г/м² (4).

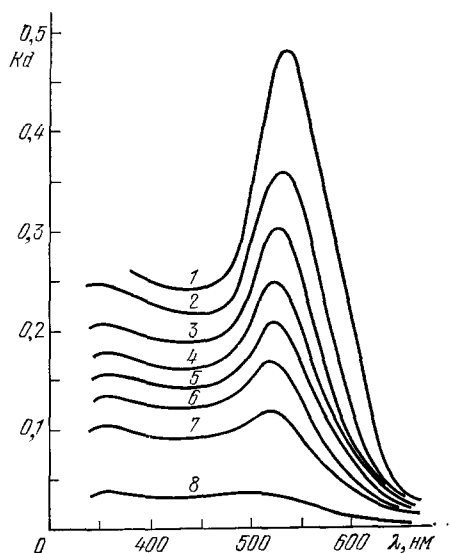


Рис. 18. Экспериментальные спектры поглощения м. м. ч. золота различных размеров.

Размеры (нм): 5,6 (1), 5,4 (2), 5,15 (3), 4,9 (4), 4,7 (5), 4,4 (6), 4,0 (7), 2,9 (8); $T = 300$ К.

от нулевой до плазменной частоты. В м. м. ч. соответствующие пики поглощения сосредоточены в узкой полосе частот, специфической для поверхностных и объемных плазмонов различных типов ¹⁵⁸⁻¹⁶⁰. Экспериментально были измерены температурная и частотная зависимости оптического поглощения м. м. ч. золота ¹⁶¹ в диапазоне размеров, соответствующих от 10^2 до 10^3 атомов. Измерения проводились при температурах 300 и 1,5 К в области спектра от 0,5 до 4,2 эв. На рис. 18 показаны спектры поглощения м. м. ч. золота ¹⁶¹. При увеличении размеров частиц пик, отвечающий плазменному поглощению, становится уже и выражен более четко. Спектральные зависимости $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$, рассчитанные из данных по спектрам поглощения, имеют различный характер. При уменьшении размера частиц $\varepsilon_1(\omega)$ уменьшается, а $\varepsilon_2(\omega)$ увеличивается.

Из спектров поглощения, полученных при 300 и 1,5 К для частиц различных размеров, установлено, что температурная зависимость положения максимума поглощения с уменьшением размера частиц становится слабее, что может быть обусловлено подавлением взаимодействия электронов с тепловыми колебаниями из-за квантовых размерных эффектов. На рис. 19 показана зависимость мнимой части диэлектрической прони-

цаемости для частиц Au от величины их обратного радиуса при постоянной длине волны ($\lambda = 510$ нм). Очевидно, результаты очень хорошо согласуются с теоретически предсказанными (см. соотношение (67)).

Исходя из допущения, что размерная зависимость изменения мнимой части диэлектрической проницаемости $\sim 1/R$, может быть рассчитана зависимость от размера ширины линии плазменного поглощения. Линейная зависимость ширины этой линии от $1/R$ подтверждается экспериментальными данными Ю. Крайбига¹⁶¹. Соотношение (67) учитывает лишь зависящие от размера изменения электронного спектра и не принимает

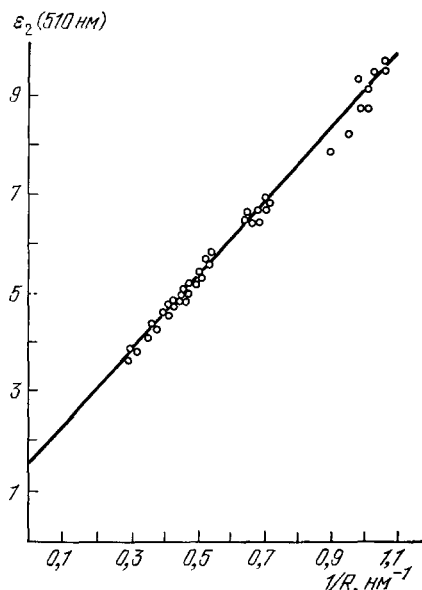


Рис. 19. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости для частиц золота от обратного радиуса ($\lambda = 510$ нм)¹⁶².

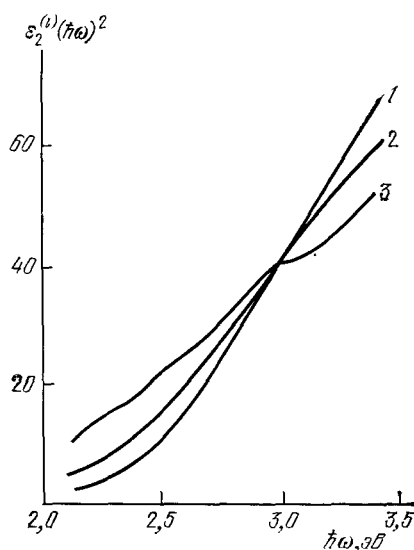


Рис. 20. Зависимость положения края полосы для внутризонных переходов в м. м. ч. золота от их размера¹⁶². Размеры (нм): 7,6 (1), 3,1 (2) и 2,2 (3)¹⁶².

во внимание перестройку фононного спектра видоизменение типа и параметров атомной структуры и других факторов, которые проявляются в том же диапазоне размеров частиц. Отметим, что по мере уменьшения размеров частиц изменяется форма края полосы поглощения в области низких частот. Спектральная зависимость становится более гладкой, по сравнению с предсказываемой теоретически зависимостью $\varepsilon_2^{(1)}(\omega)$, связанной с внутризонными переходами¹⁶². Эти переходы в частицах, содержащих 10^4 атомов, начинаются при энергии фотонов, равной 2.3 эв, тогда как в более мелких частицах, содержащих $5 \cdot 10^2$ атомов — при энергии 1,8 эв. Таким образом, край поглощения в м. м. ч. смещается в длинноволновую часть спектра по сравнению с его положением в массивном золоте (рис. 20). Объяснение изменения в спектральной зависимости $\varepsilon_2^{(1)}$ следует искать в увеличении роли поверхностных атомов и в изменении электронной структуры частиц, вследствие уменьшения координационного числа и отличии потенциала решетки у поверхности от его значения в объеме.

Важную роль может играть изменение межатомных расстояний в м. м. ч. по сравнению с их значениями в массивных материалах, имеющее общий характер. Христенсен и Серафин¹⁶³ рассчитали влияние изменений межатомного расстояния на характер связи и диэлектрическую

постоянную. Они установили, что пороговая энергия для внутризонных переходов изменяется на 0,2 эв при сжатии частицы на 2%. Если бы уменьшение межатомного расстояния было единственной причиной изменения формы края полосы поглощения, то для согласия с экспериментом необходимо допустить, что деформация сжатия составляет около 5%, что вполне реально. При этом пороговая энергия изменяется при переходе от центра частицы к ее поверхности, что дополнительно, хотя и косвенным образом, свидетельствует о неоднородном характере деформации м. м. ч.

Вместе с тем имеется эффект, вызывающий смещение противоположного знака края полосы поглощения, связанной с внутризонными переходами. Измерения, проведенные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии малых (содержащих ~ 10 атомов) кластеров серебра, показывают, что d -зона в них сужается и смещается по сравнению с параметрами, характерными для массивного серебра, что качественно объясняется уменьшением среднего числа соседних атомов в таких частицах.

Наряду с изменениями энергетической структуры частиц следует учитывать возможность появления новых типов электронных переходов в результате того, что симметрия в приповерхностной области м. м. ч. не совпадает с симметрией массивного кристалла. Одно из свойств м. м. ч., по-видимому, наиболее важное, в частности, для их оптических и каталитических свойств — это уменьшение способности электронов экранировать электростатические поля¹⁶⁴⁻¹⁶⁷. Следствием этого факта является увеличение радиуса взаимодействия между электронами, что должно воздействовать на хемосорбционные свойства¹⁹⁰, особенно в том случае, когда имеют дело с перераспределением электронов между частицей и адсорбированным атомом.

б) Плазменные колебания, эмиссия

Размерные эффекты при возбуждении плазмонов, представляющих собой когерентную суперпозицию электронно-дырочных пар, связаны с увеличением статической и динамической поляризуемости и появлением зависимости положения плазменного пика от размера частицы. Ширина этого пика обусловлена несохранением импульса и распадом коллективного уровня на одноэлектронные.

Два основных теоретических подхода — гидродинамический^{165,168} и квантовомеханический¹⁶⁹⁻¹⁷² — предсказывают различный характер изменения плазменной частоты ω_p в м. м. ч. при изменении размера. Согласно первому ω_p должна падать при уменьшении размера, тогда как согласно второму переходу плазменная частота должна увеличиваться.

В гидродинамическом приближении величина и знак размерного смещения плазменной частоты зависит от степени шероховатости поверхности м. м. ч. в атомном масштабе. В случае, когда размытая поверхность, обедненная свободными носителями заряда, вносит значительный вклад в формирование плазмона, возможно смещение плазменного пика в низкочастотную область¹⁶⁵.

Однако квантовомеханический анализ¹⁷⁰ показывает, что большое значение имеет то обстоятельство, что при уменьшении размера м. м. ч. ферми-газ электронов приобретает дополнительную жесткость, приводящую к увеличению плазменной частоты. Экспериментально увеличение частоты плазменного резонанса в м. м. ч. наблюдали Ю. А. Кулюпин с соавторами¹⁷¹, а также Ю. Крейбиг¹⁶¹ и другие исследователи¹⁷³. На рис. 21 показана зависимость от размера м. м. ч. пика поглощения для золота. Сдвиг ω_p в высокочастотную область наблюдали, исследуя радиационный распад коллективных возбуждений в м. м. ч. серебра при

их облучении медленными электронами¹⁷⁴. Увеличение динамической поляризуемости отдельных м. м. ч. может быть связано с особенностями строения их поверхности¹⁷¹. Не меньшую роль может играть взаимное влияние частиц ансамбля друг на друга, вызывающее появление коллективной поляризуемости и сильные флуктуации коэффициента преломления среды¹⁶¹. Интересно влияние размера м. м. ч. на эмиссионные явления в металлах. Здесь важны как изменение структуры поверхности м. м. ч. и ее адсорбционных свойств, по сравнению с гранями монокристаллов, так и ее значительно большая геометрическая разветвленность. Фотоэмиссионные измерения показали уменьшение работы выхода при уменьшении размера м. м. ч. золота^{174,175}. Это объясняется значительными изменениями энергетической структуры м. м. ч., в частности, уменьшением плотности S -состояний вблизи уровня Ферми¹⁷⁴. Кроме этого, важна зависимость химпотенциала электронного газа от размера м. м. ч., обусловленная малой сжимаемостью ферми-газа¹.

При феноменологическом анализе¹⁷⁵ учитывается работа против сил электростатического изображения в м. м. ч. и работа против кулоновской силы взаимодействия между эмитированным электроном и оставшемся в м. м. ч. положительным зарядом. При уменьшении размера частицы первая составляющая уменьшается, а вторая (существенная для непроводящих УДС) — увеличивается. Квантовомеханическое рассмотрение¹⁷⁶ также приводит к заключению об увеличении работы выхода в м. м. ч.

Таким образом, хотя существование размерного эффекта работы выхода сомнений не вызывает, характер этого эффекта (уменьшение или увеличение ϕ в м. м. ч.) зависит от ряда параметров УДС-типа материала, состояния поверхности, проводимости, типа адсорбированных примесей и т. п. Очевидно, используя эти факторы, знак размерного эффекта работы выхода можно изменять целенаправленно.

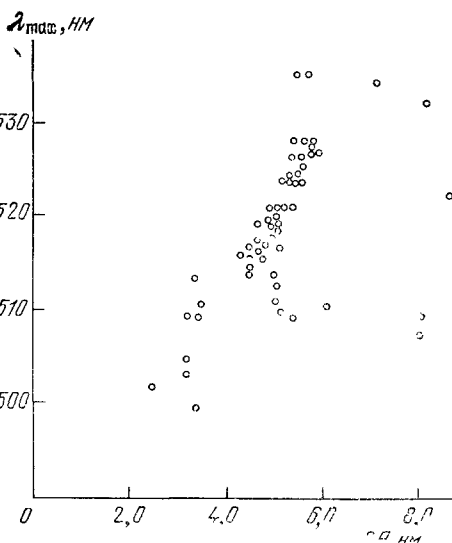


Рис. 21. Положение максимума плазменного пика в м. м. ч. золота различных размеров¹⁶².

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрено современное состояние исследований, в основном структуры, динамики решетки и электронных свойств малых металлических частиц. При этом, ввиду ограничения объема статьи, был оставлен в стороне ряд интересных проблем, включая магнитное упорядочение и сверхпроводимость в небольшом ансамбле атомов. Для изучения этих явлений малые металлические частицы представляют собой весьма интересный объект. В них, являющихся, по существу, нульмерными металлами, впервые размер и поверхность выступают как сильные возмущающие факторы, способные разрушить магнитный и структурный порядок, сверхпроводимость.

Не были затронуты в обзоре и явления, связанные с взаимодействиями между частицами. Эти взаимодействия обычно осуществляются через

области контактов, которые можно рассматривать как потенциальные барьеры. Они имеют широкий энергетический спектр, и поэтому представляют значительный интерес для изучения туннельных и активационных процессов, корреляции электронных и фононных состояний по большому ансамблю частиц. Все это в настоящее время чрезвычайно актуально, так как открывает новые возможности для исследования процессов переноса в неупорядоченных средах.

Физика малых металлических частиц является новой и перспективной областью исследований. Она развивается на стыке ряда важных научных и практических областей знаний, в том числе физики и химии поверхности, коллоидной химии и гетерогенного катализа, порошковой металлургии и металлических стекол.

К настоящему времени уже состоялись два международных совещания, посвященных малым металлическим частицам (Гренобль, 1977; Лозанна, 1980) и два всесоюзных (Киев, 1976 и Львов, 1980). В этих совещаниях приняли участие специалисты в области физики, химии и металлургии.

Авторы искренне признательны А. П. Александрову за глубокое и заинтересованное обсуждение ряда вопросов, затронутых в обзоре, а также, в целом, перспектив развития этого научного направления. Авторы благодарны Е. П. Велихову, поддержавшему идею написания данного обзора и высказавшему ценные пожелания.

Систематические исследования ультрадисперсных сред в нашей стране были начаты более 30 лет назад, и нам приятно отметить здесь пионеров этого научного направления И. К. Кикоина, М. Я. Гена, Ю. Л. Голина, В. Н. Лаповка, М. В. Якутовича и др., доброжелательная критика и советы которых постоянно помогали авторам и при написании обзора и в работе.

Государственный комитет по использованию
атомной энергии СССР

Институт химической физики АН СССР
Московский инженерно-физический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды.— М.: Атомиздат, 1977.
2. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок.— М.: Наука, 1972.
3. Ген М. Я., Зискин М. С., Петров Ю. И.— ДАН СССР, 1959, т. 127, с. 366.
4. Granqvist G. G., Buhrman R. A.— J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 2200.
5. Ген М. Я., Петров Ю. И.— Успехи химии, 1969, т. 38, с. 2249.
6. Высокотемпературный синтез и свойства тугоплавких соединений.— Рига: Зинатне, 1979.
7. Трусов Л. И., Холмянский В. А. Островковые металлические пленки.— М.: Металлургия, 1973.
8. Hoare M. R., Pal P.— Adv. Phys., 1971, v. 20, p. 161.
9. Kristensen W., Jensen E., Cotterill R.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4161.
10. Barker J. A.— J. de Phys., 1977, t. 38, Nr. 7, Suppl., p. 237.
11. Fridel J.— Ann. de Phys., 1976, v. 1, p. 257.
12. Комник Ю. Ф., Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты.— М.: Атомиздат, 1979.
13. Halder N. C., Hunter S. N.— Zs. Naturforsch., 1974, Bd. 29a, S. 1771.
14. Nevenschwander E.— J. Less-Com. Met., 1966, v. 11, p. 365.
15. Colliard C., Buffat P.— J. de Phys., 1977, t. 38, Nr. 7, Suppl., p. 167.
16. Петров А. Е., Петин В. И., Платэ И. В., Федорова Е. А., Ген М. Я.— ФТТ, 1971, т. 13, с. 1573.

17. Трусов Л. И., Петрунин В. Ф., Кац Е. И.—ФММ, 1979, т. 47, с. 1229.
18. Шульга Ю. М., Троицкий В. Н., Айвазов М. И., Бородин Ю. Г.—ЖНХ, 1976, т. 24, с. 2624.
19. Ген М. Я., Еремينا И. В., Федорова Е. А.—ФММ, 1966, т. 24, с. 409.
20. Fujime S.—Japan J. Appl. Phys., 1966, v. 5, p. 1026.
21. Горбунов Б. З., Кокуткина Н. А., Куценогий К. П., Макаров В. И.—Изв. вузов. Сер. «Физика атмосферы и океана», 1976, т. 12, с. 1295.
22. Горбунов Б. З., Кокуткина Н. А., Куценогий К. П., Мороз Э. М.—Кристаллография, 1979, т. 24, с. 334.
23. Шевченко С. А., Громянов В. М., Беляева Н. Д.—Изв. АН СССР, Сер. «Неорганические материалы», 1976, т. 12, с. 446.
24. Троицкий В. Н., Гребцов Б. М., Никулин Ю. Н., Володько В. В., Поташникова Т. П., Берестенко В. И.—Порошковая металлургия, 1977, т. 169, № 1, с. 17.
25. Комник Ю. Ф.—ФТТ, 1968, т. 10, с. 312.
26. Гладких Н. Т., Хоткевич В. Н.—УФЖ, 1971, т. 16, с. 1429.
27. Гладких Н. Т., Набока М. Н., Чекарев М. А.—В сб. Выращивание кристаллов и их структура.—Ереван: 1972.—Ч. II., с. 223.
28. Морозов Ю. Г., Костыгов А. Н., Чижов П. Е., Петин В. И.—ФНТ, 1975, т. 1, с. 1407.
29. Морозов Ю. Г., Костыгов А. Н., Петров А. Е., Петин В. И.—ФТТ, 1976, т. 18, с. 1394.
30. Семилетов С. А., Завьялова А. А., Имамов Р. М.—Изв. АН СССР, Сер. физ., 1977, т. 41, с. 2230.
31. Hori A.—Chem. Economy and Eng. Rev., 1975, v. 7, No. 6, p. 28.
32. Nishida I., Kimoto K.—Thin Sol. Films, 1974 v. 23, p. 179.
33. Петрунин В. Ф., Трусов Л. И., Лаповок В. Н.—В кн. Материалы III Всесоюзной конференции «Нитевидные кристаллы для новой техники».—Воронеж, ВПИ, 1979.—С. 85.
34. Пересада В. И., Сыркин Е. С.—ФНТ, 1977, т. 3, с. 229.
35. Matsubara T.—J. Phys. Soc. Japan Lett., 1976, v. 40, p. 603.
36. Morabito J., Steiger R., Somorjai G.—Phys. Rev., 1969, v. 179, p. 638.
37. Roth S., Hori E.—Phys. Lett. Ser. A, 1967, v. 25, p. 299.
38. Marshall S., Wilensich R.—Phys. Rev. Lett., 1966, v. 16, p. 219.
39. Епихин В. М., Николаев И. Н.—ФТТ, 1975, т. 16, с. 2013.
40. Суздаев И. П., Ген М. Я., Гольданский В. Н., Макаров Е. Ф.—ЖЭТФ, 1967, т. 24, с. 79.
41. Akselrod S., Paternak M., Bukspan S.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 1040.
42. Rieder K., Hori E.—Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 209.
43. Oshima K., Fudjita T., Kiroishi T.—J. de Phys., 1977, t. 38, Nr. 7, Suppl.
44. Fudjita T., Oshima K., Kiroishi T.—J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 40, p. 90.
45. Matsuo S., Sugiyama H., Noguchi S.—J. Low Temp. Phys., 1974, v. 15, p. 481.
46. Matsuo S., Miyata H., Noguchi S.—Japan J. Appl. Phys., 1974, v. 13, p. 351.
47. Harada I., Yao S., Ichimiya A.—Acta Cryst. Ser. A, 1975, v. 31, p. 204.
48. Gomsa G., Heitkamp D., Rade H.—Sol. State Comm., 1976, v. 20, p. 877.
49. Петров Ю. И., Котельников В. А.—ФТТ, 1971, т. 13, с. 313.
50. Kashiwase Y., Nishida I., Kaizuma Y., Kimoto K.—J. Phys. Sol. Japan, 1975, v. 35, p. 899.
51. Novotny V., Holden T., Dolling G.—Canad. J. Phys., 1974, v. 52, p. 748.
52. Кравчик А. Е., Нешпор В. С.—Порошковая металлургия, 1976, № 4, с. 14.
53. Троицкий В. Н., Гребцов Б. М., Берестенко В. И., Домашнев И. А., Гребцова О. М.—В сб. Высокотемпературный синтез и свойства тугоплавких соединений.—Рига: Зинатне, 1979.—С. 78.
54. Kashiwase Y., Nishida I., Kaizuma Y., Kimoto K.—J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 35, p. 899.

55. Buffat P.—Sol. State Comm., 1977, v. 23, p. 547.
56. Нестеренко Б. А., Горбачев Б. И., Зрачевский В. А., Ивановичий П. Г., Ротенко В. Т., Пасечник М. В., Снитко О. В.—ФТТ, 1974, т. 16, с. 3513.
57. Henzler M.—Surf. Sci., 1973, v. 36, p. 109.
58. Breger A., Zhukhovitskii A.—J. Phys. Chem., 1946, v. 20, p. 1459.
59. Stratton R.—Phil. Mag., 1953, v. 44, p. 519.
60. Maradudin A., Wallis R.—Phys. Rev., 1966, v. 148, p. 945.
61. Burton J.—J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 345.
62. Baltes H., Hilf E.—Sol. State Comm., 1973, v. 12, p. 369.
63. Nonnenmacher T.—Phys. Lett. Ser. A, 1975, v. 51, p. 213.
64. Eckhardt W., Lautenschlager R.—J. de Phys., 1977, t. 38, Nr. 7, Suppl. p. 139.
65. Wallisz A.—Math. Zs., 1924, v. 19, p. 300.
66. Baltes H., Steinle B., Pabst M.—Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 13, p. 1866.
67. Rieder K.—Surf. Sci., 1971, v. 26, p. 637.
68. Maradudin A.—Sol. State Phys., 1966, v. 19, No. 1, Ch. 4.
69. Montroll E.—J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 183.
70. Lautenschlager R.—Sol. State Comm., 1975, v. 16, p. 1331.
71. Novotny V., Meincke P.—Phys. Rev. Ser. B., 1973, v. 8, p. 4186.
72. Gomsa G., Heitkamp D., Rade H.—Sol. State Comm., 1977, v. 24, p. 547.
73. Couchman G., Karasz F.—Phys. Lett., 1977, v. 62, p. 59.
74. Kashiwase Y., Nishida I., Kainuma Y., Kimoto K.—J. de Phys., 1977, t. 38, Nr. 7, Suppl. p. 157.
75. Buffat P., Borel J.—Phys. Rev., 1976, v. 13, p. 2287.
76. Nonnenmacher T., Wunderle R.—Phys. Stat. Sol., Ser. b, 1977, v. 82, p. 257.
77. Frohlich H.—Physica, 1937, v. 6, p. 406.
78. Greenwood D., Bout R., Krumhansl J.—Bull. Am. Phys. Soc., 1960, v. 5, p. 297.
79. Kubo R.—J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, p. 976.
80. Kubo R.—J. de Phys., 1977, t. 38, Nr. 7, Suppl. p. 96.
81. Горьков Л. П., Элиашберг Г. М.—ЖЭТФ, 1965, т. 48, с. 1407.
82. Wigner E.—Ann. Math., 1955, v. 62, p. 548.
83. Dyson F.—Math. Phys., 1960, v. 18, p. 140.
84. Mehta M., Dyson F.—J. Math. Phys., 1963, v. 4, p. 713.
85. Kawabata A.—J. Phys. Soc. Japan, 1970, v. 29, p. 902.
86. Kawabata A., Kubo R.—Ibid., 1966, v. 21, p. 1765.
87. Barayas J., Cofa E., Flores I.—J. de Phys., 1977, t. 38, Nr. 7, Suppl., p. 122.
88. Denton R., Muhlschlegel B., Scalapino D.—Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 7, p. 3589.
89. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.—М.: Физматгиз, 1968.
90. Морохов И. Д., Трусков Л. И., Лаповок В. Н. и др.—ДАН СССР, 1980, т. 251, № 1, с. 79.
91. Strassler B., Rice I., Wyder P.—Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 6, p. 2575.
92. Maier F., Wyder P.—Phys. Lett. Ser. A, 1972, v. 39, p. 51.
93. Dupres P., Smithard M.—J. Phys. Ser. C, 1972, v. 5, p. 408.
94. Ген М. Я., Петин В. И.—ЖЭТФ, 1965, т. 48, № 1, с. 29.
95. Науменко И. Г., Петин В. И.—ПТЭ, 1968, № 2, с. 139.
96. Tanner D., Sievers A., Buhrman R.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 1330.
97. Granquist G., Buhrman R., Wyns J., Sievers A.—Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 625.
98. Granquist G., Buhrman R., Wyns J., Sievers A.—Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 625. J. de Phys., 1977, t. 38, Nr. 7, Suppl., p. 96.
99. Rice M., Schneider W., Strassler S.—Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 8, p. 474.
100. Ashy J., Forrel T., Ritchie R.—Ibid., 1974, v. 10, p. 554.
101. Lushnikov A., Simonov A.—J. Phys. Ser. B, 1975, v. 21, p. 357.
102. Lushnikov A., Simonov A.—Phys. Lett. Ser. A, 1973, v. 44, p. 45.
103. Maksimenko V., Simonov A., Lushnikov A.—Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 83, p. 377.
104. Kawabata A.—J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 43, No. 5, p. 1491.
105. Dyson F.—Phys. Rev., 1955, v. 98, p. 349.

106. Хабибуллин Б. М., Харахашьян Э. Г.—УФН, 1973, т. 111, с. 483.
107. Schumacher R., Wang S.—Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 8, p. 4119.
108. Wats A., Consins J.—Phys. Stat. Sol., 1968, v. 30, p. 105.
109. Витол А. Я., Шварц К. К., Экманиц Ю. А.—ФТТ, 1970, т. 12, с. 487.
110. Walker M.—Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 3, p. 30.
111. Sone J.—J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 42, p. 1457.
112. Shiba H.—J. Low. Temp. Phys., 1976, v. 22, p. 105.
113. Kawabata A.—Kotai Butsuri, 1972, v. 7, p. 29.
114. Kubo R.—J. de Phys., 1977, t. 38, Nr. 7, Suppl., p. 69.
115. Knight W.—Ibid., p. 109.
116. Taupin C.—J. Phys. and Chem. Sol., 1967, v. 28, p. 41.
117. Петянов В. И. In: Abstracts of Conference on Amorphous Metals and Alloys.—Smolenica, Bratislava, 1978.—P. 37.
118. Borel J., Monot R.—Helv. Phys. Acta, 1975, v. 47, p. 535.
119. Saiki K., Fujita T., Shimizu Y., Sakoh S., Wada N.—J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 32, p. 447.
120. Borel J., Millet J.—J. de Phys., 1977, t. 38, Nr. 7, Suppl., p. 115.
121. Fujita T., Saiki K., Shimizu Y.—Ibid., p. 77.
122. Петянов В. И., Ардашев А.—ФТТ, 1969, т. 11, с. 3.
123. Smithard M.—Sol. State Comm., 1974, v. 14, p. 411.
124. Gordon D.—Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 3788.
125. Memillan R., King G., Miller B., Cardan F.—J. Phys. and Chem. Sol., 1962, v. 23, p. 1379.
126. Monof R., Narbel C., Borel J.—Nuovo Cimento, Ser. B, 1974, v. 19, p. 253.
127. Monof R.—Thesis. Lausanne, Switzerland: Ecole Polytechnique Federall, 1974.
128. Marke R., Glausiger W., Bayard M.—Sol. State Comm., 1976, v. 18, p. 1025.
129. Dupree R., Forwood C., Smith M.—Phys. Stat. Sol., 1967, v. 24, p. 525.
130. Monof R., Chatlain A., Borel J.—Phys. Lett. Ser. A, 1971, v. 34, p. 57.
131. Витол А. Я.—Автореферат кандидатской диссертации.—Рига, ИНХ АН Латв. ССР, 1973.
132. Витол А. Я., Шварц К. К.—Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук, 1968, т. 2, с. 48.
133. Kaplan R., Bray P.—Phys. Rev., 1963, v. 129, p. 1919.
134. Kobayashi S., Takahashi T., Sasaki W.—J. Phys. Soc. Japan, 1971, v. 32, Suppl., p. 1442.
135. Kobayashi S., Takahashi T., Sasaki W.—Ibid., 1972, v. 32, p. 1234.
136. Yee P.—Bull. Am. Phys. Soc., 1972, v. 17, p. 790.
137. Yee P., Knight W.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 3261.
138. Nomura K., Kobayashi S., Sasaki W.—Sol. State Comm., 1977, v. 24, p. 81.
139. Kobayashi S.—J. de Phys., 1977, t. 38, Nr. 7, Suppl., p. 121.
140. Kobayashi S., Takahashi T., Sasaki W.—J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 38, p. 549.
141. Right F.—Phys. Rev., 1967, v. 167, p. 420.
142. Kobayashi S., Takahashi T., Sasaki W.—J. Phys. Soc. Japan, 1974, v. 36, p. 714.
143. Kawabata A.—J. de Phys., 1977, t. 28, p. C2-83.
144. Doremus P.—J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 2389.
145. Von Fragstein C., Schoenes F.—Zs. Phys., 1967, Bd. 198, S. 477.
146. Kreibig U., Zacharias P.—Ibid., 1970, Bd. 231, S. 128.
147. Doremus P.—J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 2775.
148. Truong V., Scott G.—J. Opt. Soc. Am., 1976, v. 66, p. 124.
149. Jarrett D., Ward L.—J. Phys. Ser. D, 1976, v. 9, p. 1515.
150. Grenqvist C., Hunderi O.—J. de Phys., 1977, t. 28, p. C2-143.
151. Granqvist C., Hunderi O.—Sol. State Comm., 1976, v. 19, p. 939.
152. Polder D., Van Santen J.—Physika, 1946, v. 12, p. 257.
153. Bruggeman D.—Ann. d. Phys., 1935, Bd. 24, S. 636.
154. Hunderi O.—Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 7, p. 3419.
155. Clippe P., Evrard R., Lucas A.—Ibid., 1976, v. 14, p. 1715.
156. Genzel L., Martin T., Kreibig V.—Zs. Phys. Ser. B, 1975, Bd. 21, S. 339.

157. Ruppini P., Yatom H.— Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1976, v. 74, p. 647.
158. Clanget R.— Optique, 1972, t. 35, p. 180.
159. Kokkinakis T., Alixopoulos K.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 1632.
160. Ruppini R.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 2781.
161. Kreibig V.— J. de Phys., 1977, vt. 38, p. C2-97.
162. Kreibig V.— J. Phys. Ser. F, 1974, v. 4, p. 999.
163. Christensen N., Seraphin B., Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 4, p. 3321.
164. Cini M., Ascarelli P.— J. Phys. Ser. F, 1974, v. 4, p. 1998.
165. Ascarelli P., Cini M.— Sol. State Comm., 1976, v. 18, p. 385.
166. Ascarelli P., Cini M. et al.— J. de Phys., 1977, t. 38, p. C2-125.
167. Kim K., Winograd N.— Chem. Phys. Lett., 1975, v. 30, p. 91.
168. Fujimoto F., Komaki K.— J. Phys. Soc. Japan, 1968, v. 25, p. 1679.
169. Lushnikov A., Simonov A.— Zs. Phys., 1974, Bd. 12, S. 270.
170. Лущников А. А., Максименко В. В., Симонов А. Я.— В сб. Диспергированные металлические пленки.— Киев: Изд. АН УССР, 1976.— С. 72.
171. Кулюпин Ю. А.— Автореферат докторской диссертации.— Киев: ИФ АН УССР, 1978.
172. Борзяк П. Г., Кулюпин Ю. А. Электронные процессы в островковых металлических пленках.— Киев: Наукова думка, 1980.— С. 247.
173. Genzel L.— Zs. Phys., 1975, Bd. 21, S. 339.
174. Борзяк П. Г., Запесочный И. П., Коновалов И. А. и др.— Цит. в ¹⁷⁰ сб.— С. 107.
175. Борзяк П. Г., Катрин Г. А., Самойлов В. С.— Ibid.— С. 90.
176. Колесников В. В., Полотенцов Е. В., Саченко В. П., Ковтун А. П.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 1510.
177. Morochov I. D., Trusov L. I., Chizik S. P.— In: Materials Symposium: First European Conference FCCG-1, Zurich, 1976.
178. Фришберг И. В., Кватер Л. И., Кузьмин Б. П., Грибовский С. В. Газофазные методы получения порошков.— М.: Наука, 1978.
179. Морозов Ю. Г., Науменко И. Г., Петин В. И.— ФНТ, 1976, т. 2, с. 987.
180. Гея М. Я., Штольц Е. В., Платэ И. В., Федорова Е. А.— Физ. мет. и металловед., 1970, т. 30, с. 645.
181. Del Re G., Juig A., Lami A.— J. de Phys., 1977, t. 38, Nr. 8, p. 33.
182. Ino S. J.— Phys. Soc. Japan, 1966, v. 21, p. 346.
183. Soliard C., Buffat P., Fars F.— J. Cryst. Growth, 1976, v. 32, p. 123.
184. Burton J. J.— Cat. Rev.— Sci. Eng., 1974, v. 9, p. 209.
185. Julg A., Bourg M.— J. de Phys. Collog, 1975, t. 36, p. 31.
186. Leleyter M., Joyes P.— J. de Phys. Lett., 1976, t. 36, p. 303.
187. Faessaert D. J. M., der Avoird A.— Surf. Sci., 1976, v. 55, p. 291.
188. Julg A., Bourg M.— J. de Phys., 1977, t. 38, Nr 7, p. 29.
189. Трусов Л. И.— ФММ, 1969, т. 28, с. 281.
190. Рац Е. И., Трусов Л. И.— ФТТ, 1971, т. 13, с. 1990.
191. Трусов Л. И.— Кристаллография, 1974, т. 19, с. 143.
192. Любитов Ю. Н., Трусов Л. И.— Ж. физ. химии, 1974, т. 48, с. 2528.
193. Трусов Л. И., Чернов А. А.— Кристаллография, 1979, т. 24, с. 11.
194. Петрунин В. Ф., Погонин В. А., Трусов Л. И., Лаповок В. Н.— Порошковая металлургия, 1980, т. 210, вып. 6, с. 33.
195. Couchman P. R.— Phyl. Mag., 1979, v. 40, p. 637.
196. Nakanishi A., Matsubara T.— J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 39, p. 1415.
197. Matsubara T.— Progr. Theor. Phys., 1977, v. 58, p. 1102; 1978, v. 59, p. 15.
198. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н., Петрунин В. Ф., Гурский М. А.— В кн. Тезисы III Всесоюзного симпозиума «Структура и свойства малых частиц и тонких пленок».— Львов, 1980.
199. Шерман А. Б., Балашова Е. В., Добровольский А. А., Леманов В. В., Трусов Л. И.— Письма ЖТФ, 1975, т. 1, в. 25.
200. Трусов Л. И., Казакова Т. А., Шерман А. Б.— Кристаллография, 1977, т. 22, с. 1050.
201. Золотухин И. В., Трусов Л. И., Калинин Ю. Е., Яковлев Г. А.— ФММ, 1978, т. 46, с. 1313.
202. Балашова Е. В., Леманов В. В., Шерман А. Б., Трусов Л. И.— Письма ЖТФ, 1979, т. 5, с. 641.