<u>УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК</u>

МАЛЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ

Э.Л. Нагаев

(НПП "Квант", Москва)

СОДЕРЖАНИЕ

Вве	едение	50
1.	Структура и форма малых частиц	54
	1.1. Частицы равновесной формы. 1.2. Основные свойства атомных кластеров. 1.3. Частицы	
	неравновесной формы. 1.4. Размерная зависимость угла смачивания для жидких частиц на	
	подложке. 1.5. Релаксация поверхности кристаллических частиц. 1.6. Экспериментальные	
	данные по самопроизвольной деформации решетки.	
2.	Термодинамика малых частиц	64
	2.1. Термодинамика изотропных двухфазных систем. 2.2. Термодинамика кристаллов в	
	равновесии с расплавом или паром. 2.3. Термодинамика малых частиц с сохраняющимся	
	числом атомов. 2.4. Атомная модель кристалла в вакууме и химический потенциал его	
	атомов. 2.5. Плавление и квазиплавление малых частиц.	
3.	Плотность уровней и характерные энергии электронов проводимости	79
	3.1. Размерные осцилляции формы и энергии Ферми почти-сферических металлических	
	частиц. 3.2. Распределение уровней в частицах с поверхностными или объемными дефек-	
	тами. 3.3. Усредненная плотность уровней для длинноволновых электронов. 3.4. Плотность	
	уровней и особенности термодинамических величин при учете зонной структуры спектра.	
	3.5. Энергия Ферми и поверхностная энергия электронов. 3.6. Модель свободных электронов	
	для частицы с переменным объемом и общие термодинамические соотношения.	
4.	Физические эффекты в малых частицах	97
	4.1. Работа выхода и кулоновский взрыв. 4.2. Взаимное заряжение малых частиц. 4.3.	
	Экранирование неподвижными частицами. 4.4. Экспериментальные доказательства взаим-	
	ного заряжения малых частиц. 4.5. Ток через малые частицы и химические процессы на	
	них. 4.6. Магнитные свойства малых частиц. 4.7. Макроскопическое квантовое туннелиро-	
_	вание намагниченности.	
IIp	имечания	119
Сп	исок литературы	119

Введение

Под малыми частицами принято понимать частицы с размерами ≤ 100 Å, в которых число поверхностных атомов отличается от числа объемных лишь на порядок или даже еще меньше. Поскольку полное число атомов в таких частицах все еще составляет 10^3 — 10^4 , они обладают свойствами кристалла или жидкости. Однако из-за большой доля поверхностных атомов эти свойства в малых частицах оказываются существенно измененными по сравнению с массивными образцами.

Отличие свойств малых частиц от свойств массивных образцов было замечено уже давно и давно используется в самых разнообразных технических приложениях. Насколько широк их спектр, можно судить по нескольким примерам. Порошки из сверхмалых частиц работают в качестве катализаторов несравненно лучше, чем массивные образцы из тех же материалов. Введение сверхмалых металлических частиц внутрь керамических материалов придает этим материалам (керметам) уникальные механические свойства, из-за чего они и используются в авиационной и космической технике. Автор отнюдь не уверен, что это во благо человечеству, но малые частицы используются и в военной технике. Керметы специального типа, которыми американцы покрывают свои самолеты "Стелз", делают эти самолеты невидимыми для радиолокаторов: их лучи запутываются в лабиринте из металлических частиц и в конечном счете поглощаются ими. Людям приходится иметь дело с малыми частицами и вынужденно, когда они человеку заведомо ни к чему: вдыхание малых частиц, входящих в промышленные дымы, отнюдь не способствует нашему здоровью.

Уже само обилие практических приложений делает тему малых частиц вечной в физике. Достаточно указать на книги [105,126,128,131] и обзоры [1, 46, 129, 130] по этой тематике, вышедшие в свет только с начала 80-х годов, и на массу оригинальных публикаций, появляющихся каждый год. Но этот обзор отнюдь не ставит своей основной целью дополнить предшествующие обзоры современной информацией. По своему содержанию он слабо пересекается с ними. Тема этого обзора — фундаментальные свойства малых частиц: поверхностные силы, размерное квантование электронных уровней и особенности электростатики малых металлических частиц, фазовые переходы и флуктуации в них.

Хотя представление о силах Лапласа было введено еще два века назад, проблема поверхностных сил все еще далека от окончательного решения. Казалось бы, с помощью этих сил хотя бы качественно можно объяснять специфику свойств малых частиц. Например, можно было бы ожидать, что все они сжаты давлением Лапласа. Между тем, эксперимент показывает, что далеко не всегда постоянная решетки у кристаллических частиц уменьшается с уменьшением их размеров. Достаточно часты ситуации, когда она не меняется или даже растет, Это означает, что поверхностные силы отнюдь не всегда сводятся к давлению <u>№</u> 9]

При анализе поверхностных сил следует различать равновесный случай, когда тело имеет форму, соответствующую минимуму свободной энергии системы, и неравновесный, когда она такой формы не имеет. Тело неравновесной формы под действием давления Лапласа стремится принять равновесную форму, и здесь его реальность сомнений не вызывает. Гораздо более внимательного анализа требует термодинамически-равновесный случай. Он показывает, что давление Лапласа как реальная физическая сила сохраняет смысл для жидкой частицы, находящейся в равновесии со своим паром, поскольку для нее изменение энергии при изменении площади поверхности определяется поверхностным натяжением [2].

Что же касается кристаллов, то еще Гиббс [3] обратил внимание на различие энергий образования новой поверхности в результате раскола кристалла и деформации уже существующей поверхности. С микроскопической точки зрения можно говорить о двух разных способах изменения площади поверхности кристалла: путем изменения числа поверхностных атомов без изменения его плотности и путем изменения плотности без изменения числа поверхностных атомов. Первый из этих процессов связан с изменением формы, при втором в нулевом приближении форма тела не изменена. Изменение энергии, вызванное первым процессом, определяется поверхностным натяжением, а вызванное вторым — поверхностным напряжением. При термодинамически-равновесной форме деформация кристалла может произойти только за счет поверхностного напряжения, а не натяжения, и потому она не может определяться давлением Лапласа.

На другую причину, по которой может оказываться неадекватной концепция сил Лапласа, до работ [189], по-видимому, внимания не обращалось. Речь идет о том, в какой степени вообще для реалъных тел выполняются условия их термодинамического равновесия с окружающей их средой. Этого вопроса, естественно, не возникнет, когда кристалл находится в собственном расплаве. Но когда кристалл или жидкость окружены своим паром, его плотность в типичных условиях может быть столь мала, что термодинамика к нему неприменима. Именно так обстоит дело, например, почти для всех металлов при комнатных или более низких температурах.

Например, пользуясь данными из [7] и учитывая экспоненциальную зависимость давления насыщенных паров от температуры, нетрудно установить, что давление насыщенных паров олова при 300 К составляет всего лишь 10^{-43} мм рт.ст., что соответствует 1 атому олова на объем, сравнимый с объемом Земли. Ясно, что ни о каком сосуществовании частиц со своим паром, предполагаемом в стандартной термодинамической теории [2], здесь говорить нельзя — на самом деле пара просто нет. Следовательно, необходимо пояснение иной термодинамики, в которой считалось бы, что атомы не могут выходить из частиц в окружающую их среду (это и значит, что насыщенного пара нет). Нет никаких оснований считать, что в ней давление Лапласа будет иметь смысл реальной физической силы. Изложенная ниже теория приводит для такой ситуации к иному типу поверхностных сил. Даже для жидких частиц они соответствуют поверхностному напряжению.

С проблемой поверхностных сил тесно связана и проблема химического потенциала тел конечных размеров. В случае изотропных тел в термодинамическом равновесии с окружающей их фазой он тот же, что и у тел бесконечных размеров, но находящихся под дополнительным давлением, равным давлению Лапласа. Этот стандартный результат на самом деле отнюдь не самоочевиден: из-за иной энергии у поверхностных атомов, чем у объемных, можно было бы ожидать и их прямого вклада в химпотенциал. Именно так и оказывается в случаях, когда давление насыщенного пара исчезающе мало: размерная зависимость химпотенциала не выражается через поверхностное давление, действующее в частице. Но оно выражается через давление Лапласа, и это означает, что здесь оно имеет смысл не реальной физической силы, а формальной величины, описывающей влияние поверхностных атомов на химпотенциал [189].

Проблема химпотенциала кристалла усложняется по сравнению с жидкостью за счет того, что в кристалле, кроме регулярных узлов, атомы могут находиться в нерегулярных узлах (междуузлиях или на поверхности), а в регулярных узлах могут быть вакансии. Поэтому выражения для химпотенциалов жидкости и кристалла в отсутствие насыщенного пара имеют совершенно разные структуры и даже совершенно разные размерные зависимости [189, 190].

Что же касается размерного квантования уровней, которым определяется специфика электронных состояний в малых частицах, в этом обзоре делается акцент на слабое квантование $\delta << T$, в то время как в предыдущих обзорах доминировало сильное квантование $\delta >> T$ (δ — среднее расстояние между уровнями). Задача о сильном квантовании из-за нерегулярности формы частиц решалась методом случайных матриц [79] (статистика уровней Дайсона). Однако на самом деле условия применимости этой статистики далеко не самоочевидны, хотя область применимости у нее определенно есть [80]. В отличие от предыдущих обзоров, где основное внимание было уделено физическим следствиям, проистекающим из статистики Дайсона, здесь центральным является вопрос об условиях ее применимости.

Вместе с тем, следует иметь в виду, что, если даже условия применимости статистики Дайсона выполнены, возможности метода, основанного на ней, довольно ограничены. Он эффективен при вычислении термодинамических величин, определяемых уровнями, ближайшими к уровню Ферми μ (низкотемпературные теплоемкость, магнитная восприимчивость и т.д.). Однако с помощью метода случайных матриц невозможно установить размерную зависимость энергии Ферми, а ею определяются многие фундаментальные свойства малых частиц.

Методика слабого квантования основана на использовании сглаженной плотности уровней, являющейся непрерывной функцией энергии [25]. Память о дискретной структуре спектра сохраняется в поверхностной поправке к объ-

емной плотности уровней. Соответственно, энергия Ферми оказывается зависящей от размеров и формы частицы. Размерная зависимость μ проявляется в самых разнообразных эффектах, из которых, прежде всего, следует указать работу выхода из малых частиц. Как ни странно, это обстоятельство до сих пор игнорируется в литературе, и размерная зависимость работы выхода целиком приписывается гораздо более слабым кулоновским эффектам. К эффектам, определяемым размерной зависимостью *µ*, относятся также аналогичные зависимости скоростей химических реакций на поверхности частиц, тока, протекающего через них, и т.д.

Специально следует указать, что размерная зависимость μ приводит и к кооперативному квантовому размерному эффекту — взаимному заряжению частиц различных размеров и форм, если через разделяющую их среду возможен переход электронов с одной частицы на другую [23, 27]. Будучи заряжены, частицы притягиваются друг к другу гораздо сильнее, чем силами Ван-дер-Ваальса, что, например, резко повышает скорость их коагуляции. Этим и другим проявлениям размерной зависимости энергии Ферми, до сих пор в обзорах не обсуждавшейся, отдается приоритет в этом обзоре, хотя рассматриваются и другие электронные свойства.

В обзоре рассмотрены также некоторые проблемы физики малых частиц. ставшие актуальными в самые последние годы и еще не разработанные в достаточной мере. К ним относится проблема плавления ансамбля малых частиц. Согласно изящной гипотезе Берри [251] частицы ансамбля вблизи точки плавления делятся на твердые и жидкие, но так, что каждая из них флуктуирует между двумя состояниями, находясь в каждом из них достаточно длительное время. Такое сосуществование фаз возможно лишь в определенном интервале температур, будучи запрещено вне его.

Эта физическая картина близка к явлению квазиплавления, уже обнаруженному экспериментально: гораздо ниже точки плавления при определенных условиях малая частица флуктуирует между монокристаллическим и множественно-двойниковым состояниями, находясь в каждом из них макроскопически большое время [96, 97, 104].

Квазиплавление, возможно, связано с другим интересным физическим явлением — макроскопическим квантовым туннелированием. Но, скорее всего, его легче всего наблюдать, исследуя магнитные свойства частиц. Примером может служить спонтанное перемагничивание малых ферромагнитных частиц. При низких температурах оно происходит путем подбарьерного перехода вектора намагниченности от одного направления вдоль легкой оси к другому, противоположному. При этом все 10⁵—10⁶ электронных спинов, дающих вклад в намагниченность, туннелируют одновременно и когерентным образом.

Всюду в обзоре положено, $\hbar = 1$, и температура берется в энергетических единицах.

1. Структура и форма малых частиц

1.1. Частицы равновесной формы. Если кристаллическая структура частицы та же, что и у массивного образца, ее равновесная форма должна быть определена из условия минимума поверхностной свободной энергии при фиксированном объеме. Принимается, что поверхностная свободная энергия кристалла F_s дается выражением

$$F_{\rm S} = \oint \alpha(\mathbf{n}) \mathrm{d}s, \tag{1.1}$$

где α — поверхностное натяжение, зависящее от индексов кристаллической грани или, что то же самое, от направления единичного вектора **n**, нормального к поверхности. Следует, однако, иметь в виду, что в определенных ситуациях (например, при учете квантовых эффектов; разделы 3.1,3.4) соотношение (1.1) не работает. В тех случаях — а они типичны — когда соотношение (1.1) справедливо, равновесная форма кристаллов конечных размеров определяется построением Вульфа (см. [2]).

Однако, как установлено Ландау [2], $\alpha(\mathbf{n})$, являясь непрерывной функцией направления грани, ни в одной точке не имеет определенной производной. Если φ — угол, определяющий направление грани, то $\alpha(\varphi)$ имеет для каждого значения φ две различные производные — в направлении увеличения и в направлении уменьшения ее аргумента. Если учесть это обстоятельство, то получается, что равновесная поверхность не обязательно состоит из нескольких граней, т.е. не обязательно ограничивает многогранник. Поверхность может бесконечно делиться на все более малые и малые фасетки и линии. Возможность этого при T=0 доказана строго Бурковым [191].

Форма частицы может изменяться и при подъеме температуры, оставаясь равновесной. При конечных температурах в дополнение к плоским граням могут появиться скругленные участки поверхности между гранями. С подъемом температуры размеры граней уменьшаются и, в конечном счете, грани исчезают, каждая при своей характерной температуре огрубления. При достаточно высоких температурах практически весь кристалл приобретает округлую форму. С математической точки зрения при любой конечной температуре остается конечное число скнгулярностей поверхностного натяжения. Им соответствуют гладкие грани, соединенные скругленной поверхностью.

Проблема равновесной формы кристалла при конечных температурах, когда имеются одновременно и плоские грани, и скругленные участки, привлекает большое внимание к себе. Для ее решения, прежде всего, следует установить угловую зависимость поверхностного натяжения, что было сделано в [192] учетом термодинамического отталкивания ступенек на загрубленной поверхности. Результаты [192] ведут к закону $z \sim x^{3/2}$ для скругленной поверхности [193, 194]. Общие черты диаграммы состояний и критического поведения вблизи критических точек переходов загрубления были установлены в [195]. В [196] была установлена общая форма скругленной поверхности между двумя гладкими гранями, и размеры последних были выражены через параметры теории. Хотя в этой работе использовалась довольно упрощенная модель, ряд ее результатов, по-видимому, универсален.

Экспериментальные исследования частиц равновесной формы подтверждают описанные выше теоретические результаты. В [207] на малых частицах свинца наблюдалось сосуществование скругленных поверхностей и граней, причем для первых выполнялся указанный выше закон трех вторых. Сосуществование граней и скругленных участков было обнаружено также на малых частицах платины, где скругленная часть составляла 35% поверхности и имела структуру, типичную для термического загрубления [93]. Частицы индия, исследованные в [148а], имели практически идеальную сферическую форму, что, возможно, является результатом загрубления поверхности. Однако скругление поверхности отнюдь не является универсальным явлением. В некоторых частицах, например, золота, скругленные участки поверхности не наблюдались, и переходы между гранями были резкими даже при достаточно высоких температурах [207]. В некоторых случаях вместо загрубления поверхности малых частиц наблюдается их перестройка. Поверхностная реконструкция грани (001) была обнаружена в [208] на малых частицах золота: на ней появлялись структуры 5×1 и 3×1 .

Однако теория равновесного состояния кристалла конечных размеров, основанная на предположении о неизменности его структуры и объема, будучи вполне адекватной для образцов большого размера, для малых частиц может быть не вполне точна. Причина этого состоит в том, что в них поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объемной. Поэтому для понижения полной энергии системы может оказаться выгодным произвести такую деформацию кристалла, при которой понижение поверхностной энергии скомпенсирует повышение объемной. В простейшем случае такая деформация сводится к изменению постоянной решетки кристалла, очень часто наблюдаемой экспериментально (п. 1.5). На первый взгляд, должно казаться, что частица обязательно должна быть сжата по сравнению с массивным образцом, так как согласно (1.1) при неизменном $\alpha(\mathbf{n})$ поверхностная энергия падает при сжатии. Оказывается, однако, что на самом деле $\alpha(\mathbf{n})$ зависит от деформации частицы, и поэтому нельзя однозначно утверждать, что частица обязательно сжимается (пп. 2.1, 2.3).

Тенденция к понижению поверхностной энергии малой частицы может быть реализована и изменением ее кристаллической структуры по сравнению с массивными образцами. Естественно, такое изменение должно вести к увеличению объемной энергии частицы. Но оно может быть скомпенсировано выигрышем в поверхностной энергии, если поверхностнее натяжение в измененной структуре меньше, чем в структуре массивных образцов. Можно ожидать, что поверхностная энергия должна быть минимальна для плотноупакованных структур, так как для них минимально относительное число связей на атом, оборванных поверхностью. Поэтому, например, для малых частиц может оказаться предпочтительней всего г.ц.к. структура, что очень часто наблюдается экспериментально. Наблюдаются и другие измененные структуры у малых частиц, в частности гексагональная плотноупакованная. Хотя на приоритет исследования этого явления претендуют авторы [46], насколько автору известно, оно впервые наблюдалось на малых частицах хрома в [209]: у них оказалась новая кубическая структура вместо обычной о.ц.к. В [210] было установлено, что частицы Nb, Mo, Wu Ta размеров 5—10 нм имеют г.ц.к. или гексагональную структуру вместо нормальной о.ц.к., а в дальнейшем были найдены многочисленные примеры других материалов, обнаруживающих размерно-зависящее структурное превращение: Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er [226-228], Be, Bi [211].

Специально следует отметить, что некоторые частицы вообще теряют кристаллическую структуру и становятся аморфными: по-видимому, аморфизация тоже понижает поверхностную энергию. Это наблюдалось на малых частицах Cd, Se [211] и Fe, Cr [212]. Формальные условия измененной кристаллической или аморфной структуры тривиальны и выписываться здесь не будут.

Можно ожидать, что новая фаза у малых частиц может возникнуть в результате адсорбации на их поверхности определенных химических веществ: она стремится установить ту структуру, где максимальны теплота адсорбции и двумерная плотность адатомов на поверхности [213].

Наконец, равновесные частицы могут иметь множественно двойниковую структуру, заведомо неравновесную у массивных образцов [197, 198]. Она тоже возникает из-за тенденции к понижению поверхностной энергии частицы, но достигается это не путем полного изменения кристаллографической структуры, а путем создания некоторой ее деформации. Затраты энергии на нее должны скомпенсироваться выигрышем в поверхностной энергии. Например, в г.ц.к. решетках, как правило, наименьшей энергией обладают грани (111), но в многограннике Вульфа для таких решеток кроме граней (111) присутствуют и высокоэнергетические грани. От них можно избавиться путем следующего построения. Строится икосаэдр, состоящий из 20 эквивалентных тетраэдров, все грани у которых треугольные (111). Если эти тетраэдры не деформировать, то между ними будут щели, увеличивающие поверхностную энергию. Но если увеличить телесные углы тетраэдров, то они окажутся плотно упакованными, что понизит эту энергию. Такие множественно двойниковые структуры тоже часто наблюдаются на эксперименте [101—104].

1.2. О с н о в н ы е с в о й с т в а а т о м н ы х к л а с т е р о в. Определенную специфику имеет проблема равновесной формы у кластеров, состоящих из десятков или сотен атомов. Из них наиболее стабильны, а значит, равновесны кластеры, состоящие из определенных чисел атомов, называемых магическими. Так, магические числа для свинца и редких газов равны 7, 13 и 19. Это поддерживает предположение о том, что независимо от их электронной структуры наиболее стабильны кластеры с наиболее плотной упаковкой [214]. Но эта точка зрения противоречит результатам для Na- и K-кластеров. В [215] были

наблюдены 12 различных магических чисел для них: 2, 8, 20, 40, 58, 92, 138, 196, 260, 344, 440, 558. Первые пять из них совпадают с найденными в [216, 217]. Этот набор чисел близок к совокупности чисел $2n^2$ электронов в замкнутой электронной оболочке, соответствующей сферически-симметричному потенциалу. Но в [90] были найдены другие магические числа для металлических кластеров: 13, 55 и 147, которые трудно связать с главным квантовым числом *n*.

Согласно [215] магические числа существуют даже для очень больших кластеров. Аналогичный результат был получен для частиц золота: магические числа существуют в них вплоть до размеров 10 нм [218]. При этом степень дефектности поверхности кластеров с магическими числами атомов минимальна, в то время как у остальных она может быть весьма значительна [90].

Что же касается равновесной формы металлических кластеров, то ее можно аппроксимировать сферой только при полном заполнении электронной оболочки. При ее частичном заполнении должна происходить элипсоидальная деформация частицы, т.е., по существу, эффект Яна-Теллера. Именно ему и обязано своим нарушением соотношение (1.1) (см. п. 3.1). Однако экспериментально эти теоретические предсказания еще не подтверждены.

Чтобы интерпретировать свойства кластеров адекватно, следует учитывать, что с уменьшением размеров кластеры теряют свои металлические свойства, если даже массивные образцы ими обладают. Таким образом, характер химической связи в кластере зависит от его размера.

Экспериментальные данные по этому поводу таковы. Фотоэмиссия из 6атомных кластеров платины показывает, что они неметаллические [219]. Кластеры золота, состоящие менее чем из ста атомов, металлическими свойствами не обладают, о чем можно судить по размерной зависимости плазменной частоты [119,120]. Металлическими они становятся в интервале от 150 до 500 атомов. Судя по порогу фотоионизации, переход в кластерах ртути от кристалла Вандер-Ваальса к металлу происходит в интервале от 20 до 70 атомов [121]. В кластерах натрия с ростом их размеров от 10 до 300 атомов поверхностная плазменная частота меняется от 2,4 до 3,4 эВ, достигая почти той же величины, что и у массивного образца [122]. Туннельные явления в кластерах железа на подложке из GaAs показывают, что Fe₁₃ — не металл, но Fe₃₅ — металл [220]. Потенциалы ионизации Al_n и In_n (n < 80) обнаруживают резкий выход на плато вблизи n = 5 после первоначального линейного роста с n [221].

В материалах со смешанной валентностью о переходе в изолирующее состояние можно судить по тому, что валентность атомов становится равной точно 2, в то время как у металлических кластеров она должна быть между 2 и 3. Валентность легко устанавливается рентгеном. В [124] исследованы кластеры Pr, Nd, Sm в твердом аргоне. У димеров и тримеров валентность атомов близка к 2, а у кластеров, состоящих более чем из 20 атомов, валентность, как у массивных металлов, близка к 3. Изменение валентности происходит скачком при n = 5 у Pr и Nd и n = 13 у Sm. Сходные результаты получены в [125], где исследованы кластеры Sm в матрицах твердого Ne, Ar или Kr. При числе атомов, меньших 10, валентность равна 2, но при 13 атомах она скачком достигает значения 2,6. Тенденция к росту валентности с ростом размеров кластеров была обнаружена также в [123], где были исследованы кластеры Sm размером 3 нм.

В кластерах ~10—20 молекул параводорода ожидается сверхтекучесть [224].

1.3. Частицы неравновесие может достигаться не полностью: кристаллические частицы могут иметь неравновесную форму, каковая может оставаться замороженной на неопределенно большое время. Поскольку время ее релаксации к равновесной форме намного превышает все остальные характерные времена, можно говорить о частичном термодинамическом равновесии частицы при заданной ее форме. Прежде всего, неравновесность формы может быть вызвана способом приготовления частиц. Например, если происходит кристаллизация сильно переохлажденной жидкости, не только форма, но и кристаллическая структура может оказаться не равновесной: кристаллический зародыш часто обнаруживает о.ц.к. структуру вместо равновесной г.ц.к. [281]. Частицы золота, осажденные на подложку NaCl, имеют форму пирамид с квадратными или усеченными основаниями. Иногда эти пирамиды усеченные [91]. Иногда же при осаждении вообще получаются кластеры нерегулярной формы [92].

Часто частицы на подложке оказываются в сильно напряженном состоянии. В [225] была исследована форма заранее изготовленных сферических кластеров с радиусами от 1 до 6 нм после осаждения на подложку из того же материала (золота). Осажденные частицы имели форму тюбетеек с радиусами кривизны, превышающими радиусы свободных частиц и не обнаруживающими корреляции с ними Исследования, проведенные при помощи туннельного микроскопа, показали, что 80% частиц имели радиус кривизны между 10 и 30 нм. Это означает, что кластеры с размерами, меньшими некоторого характерного для данного материала, деформированы так, что превышен предел их упругости; этопозволяетпонизитьихповерхностную энергию.

В некоторых случаях неравновесная форма может происходить из-за пониженной стабильности частиц данного размера, как обсуждалось в предыдущем пункте. Наконец, частицы неравновесной формы могут возникать как результат коагуляции частиц меньших размеров. Например, в [155] наблюдались коллоидные агрегаты золотых частиц размером в 7,5 нм.

Чтобы описать феноменологически грубость поверхности, в [86—88] предложено использовать математику фракталов, общая теория которых изложена в [95]. Такое описание весьма неполно и имеет ограниченную область применимости. Тем не менее, оно в ряде случаев может оказаться полезным. Основной характеристикой степени грубости поверхности является ее фрактальная размерность D. Наглядно ее можно ввести следующим образом. Будем покрывать поверхность молекулами адсорбата, моделируемыми квадратиками со стороной r. При определенных условиях число молекул N(r) при многослойном покрытии

с уменьшением *r* растет как r^{-D} . Очевидно, для гладких поверхностей фрактальная размерность *D* равна 2, так как для них $N(r) = S/r^2$, где S — площадь поверхности.

Представим себе теперь, что на поверхности имеются поры, куда могут забиваться молекулы достаточно малого размера. Тогда ясно, что N(r) при уменьшении *r* должно возрастать быстрее, чем $1/r^2$, т.е. *D* для грубой поверхности должно превышать 2.

От адмолекул с сечением $\sigma \sim \varepsilon^2$ можно перейти к "линейке" с масштабом ε , которой измеряется поверхность. Тогда фрактальный подход заключается в соотношении

 $S \sim \varepsilon^{2-D}$.

Чтобы оно имело смысл, поверхность должна быть самоподобной: ее основные черты должны воспроизводиться и при измененном масштабе. Естественно, требование самоподобия сильно ограничивает класс поверхностей, для которых применим фрактальный подход. Гораздо шире класс поверхностей, для которых он применим в определенном интервале масштабов *є*. Именно существование таких интервалов и делает возможным фрактальный подход к реальным объектам. Разумеется, он предполагает, что масштабы дефектов поверхности превосходят атомные: для кристаллической поверхности с вакансиями на ней фрактальный подход заведомо неприменим.

В [89] была разработана электронно-микроскопическая методика определения фрактальной размерности для малых частиц и установлено соблюдение самоподобия на их поверхности. Для Au и Pt, нанесенных на подложку NaCl из вакуума, получено $D \approx 2,130$, а для платины D = 2,146. Обнаружено, что после проведения химической реакции механизации на поверхности платины, поверхность стала значительно грубее: Dдостигла 2,330. В [155] описан фрактальный подход к агрегатам малых частиц, исходящий из коррелятора плотность-плотность.

Иногда фрактальная размерность употребляется для описания нерегулярности частиц с дендритообразной формой. В этом случае она является мерой линейной протяженности частиц. Так, в [222] было установлено, что фрактальная размерность частиц золота на подложке рения равна 1,72. В [233] установлено, что существует линейная связь между фрактальной размерностью и атомным магнитным моментом в агрегатах магнитных частиц.

1.4. Размерная зависимость угла смачивания для жидких частиц на подложке. Для жидких частиц не возникает проблемы неравновесности формы, поскольку ничто не препятствует жидкости принять форму, соответствующую минимуму свободной энергии. Специфика малых частиц в них проявляется через размерную зависимость угла смачивания [72]. Эта зависимость вытекает из аналогичной зависимости поверхностного натяжения. В [72] изложена и ее микроскопическая теория, но ниже она будет рассматриваться феноменологически. Будут использоваться следующие допущения:

$$\alpha_{l} = \alpha_{l}^{\infty} (1 + gH), \ \alpha_{sl} = \alpha_{sl}^{\infty} \ [1 + (b/L)],$$
(1.2)

где α_l — это поверхностное натяжение на границе жидкость — вакуум, α_{sl} — на границе жидкость — твердая подложка, H — средняя кривизна, L — радиус области соприкосновения капли и подложки. Индекс ∞означает, что соответствующая величина относится к массивному образцу. Параметры g и b — порядка межатомного расстояния.

Равновесная форма капли находится из условия минимума свободной энергии при фиксированном объеме капли. Очевидно, что капля имеет форму сферического сегмента. Тогда функционал свободной энергии с учетом (1.1) в его изотропном варианте представляет собой функцию двух параметров — радиуса капли $R = H^{-1}$ и угла смачивания θ :

$$F = 2\pi R^2 \alpha_l^{\infty} \left[1 + (g/R) \right] (1 - \cos \theta) + \pi R^2 (\alpha_{sl}^{\infty} - \alpha_s) \sin^2 \theta + \pi R b \alpha_{sl}^{\infty} \sin \theta + (\lambda \pi R^3/3) \left[2(1 - \cos \theta) - \sin^2 \theta \cdot \cos \theta \right],$$
(1.3)

где α_s — поверхностное натяжение подложки, λ — множитель Лагранжа.

Минимизация (1.3) по R и θ с последующим исключением λ приводит к следующему выражению для угла смачивания:

$$\cos \theta = \cos \theta_{\infty} + (g/R) - (b\alpha_{sl}^{\infty}/2R\alpha_{1}^{\infty}\sin\theta), \qquad (1.4)$$
$$\cos \theta_{\infty} = (\alpha_{s} - \alpha_{sl}^{\infty})/\alpha_{l}^{\infty}.$$

Очевидно, два последних слагаемых в правой части (1.4) определяют поправку к углу смачивания массивной капли. Хотя в (1.4) она имеет порядок 1/Rвдали от значений θ_{∞} , равных 0 и π , вблизи этих значений она аномально велика. В первом случае (полное смачивание), если b > 0, угол смачивания оказывается пропорциональным $R^{-1/3}$:

$$\sin(\theta/2) = (1/2) (b\alpha_{sl}^{\infty} / R\alpha_{l}^{\infty})^{1/3}.$$
(1.5)

Во втором случае (полное несмачивание), если b < 0, должно выполняться равенство

$$\cos(\theta/2) = (1/2)(-b\alpha_{sl}^{\infty}/R\alpha_{l}^{\infty})^{1/3}.$$
(1.6)



Рис. 1. Зависимость угла смачивания от размера частиц Au на углеродной подложке [72] Из (1.5) следует, что если большие капли не смачивают подложку, то малые капли могут ее смачивать.

В [72] приведены также результаты систематического экспериментального исследования смачивания инертных углеродных подложек микрочастицами рада металлов и установлено, что эффект вполне заметен. Так, по мере понижения размеров капель золота до 10 нм угол смачивания изменяется от 140° до примерно 120° (рис. 1).

1.5. Релаксация поверхности кристаллических частиц. До сих пор рассматривались свойства малых частиц, описываемые феноменологически. Однако феноменологическая теория принципиально не может дать описания некоторых свойств, и для них требуется микроскопический подход. К их числу относится поверхностная релаксация, состоящая в изменении расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности по сравнению и их объемными значениями. Хотя релаксация обычно захватывает лишь несколько приповерхностных слоев, она вызывает поправки к объему и термодинамическим величинам частицы порядка 1/L, где L — размер частицы. Таким образом, по размерной зависимости они сходны с поправками, возникающими из-за таких факторов, специфичных для малых частиц, как давление Лапласа и т.д. При этом поверхностная релаксация происходит не только в частицах с равновесной формой, но и с неравновесной формой тоже.

Специфика поверхностной релаксации в малых частицах выявлена в [24]. Прежде всего, было установлено, что в модели кристалла с упругим взаимодействием $V_1(r)$ только между ближайшими атомными слоями поверхностная релаксация отсутствует и появляется только при учете взаимодействия $V_2(r)$ между вторыми по дальности соседними слоями. Если $Q = V_2''(2a)$ отрицательно, а $P = V_1''(a) \ge 4!Q!$, то релаксация спадает в глубь объема экспоненциально с показателем q,

$$aq = \ln|b|,$$

$$b = - \left[1 + (P/2Q)\right] \pm \left\{\left[1 + (P/2Q)\right]^2 - 1\right\}^{1/2},\tag{1.7}$$

где *a* — расстояние между плоскостями вдали от поверхности. Знак в (1.7) должен быть выбран так, чтобы |b| > 1. Если же Q > 0, $P \ge 4Q$, то, наряду с экспоненциальным спаданием в глубь объема с показателем (1.7), релаксация еще и знакопеременна: она меняет знак с периодом *a*.

Разумеется, с учетом наложения релаксаций от разных поверхностей точное выражение для положений смещенных атомов довольно громоздко. Более того, в определенном интервале параметров, стремящемся к нулю с уменьшением размера частицы,

Q < 0, $2|Q| \{1 + \cos[\pi a/(L - a)]\} < P < 4Q$, существует решение, при котором релаксация вместо экспоненциального убывания обнаруживает чисто осциллирующее поведение с волновым вектором $k = -i \ln b$.

В зависимости от параметров и размеров кристалла релаксация может как уменьшать, так и увеличивать его объем.

В металлах оказывается возможной осциллирующая релаксация, спадающая в глубь объема не экспоненциально, а по степенному закону [35,36]. Физически такая релаксация связана с фриделевскими осцилляциями плотности вырожденного электронного газа, вызываемыми поверхностью (осцилляции Фриделя вызываются любыми дефектами, снимающими трансляционную инвариантность кристалла, в том числе и двумерными, как поверхность). Через электрон-фононное взаимодействие фриделевские осцилляции передаются решетке, приводя к изменению расстояний между атомными слоями, имеющему сходную координатную зависимость. Такая "фриделевская релаксация", накладываясь на обычную экспоненциальную, делает картину релаксации поверхности в металлических частицах весьма сложной. В частности, фриделевские осцилляции существенно зависят от граничных условий на электронную волновую функцию на поверхности, и их изменение, например, в результате адсорбции на поверхности, ведет к изменению фазы осцилляции.

Действительно, согласно [36] амплитуда фриделевских осцилляции в модели свободных электронов убывает по мере удаления от плоской поверхности по закону

$$f(g) \sim \frac{\sin(2k_0g)}{g^2} \left[\frac{4k_0x_0}{x_0^2 + k_0^2} + \frac{k_0^4 + 8k_0^2x_0^2 - x_0^4}{g(k_0^2 + x_0^2)} \right] + \frac{\cos(2k_0g)}{g^2} \left[\frac{x_0^2 - k_0^2}{k_0^2 + x_0^2} + \frac{x_0(3x_0^2 - k_0^2)}{g(k_0^2 + x_0^2)^2} \right],$$
(1.8)

где g >> 1 — номер атомной плоскости, $k_0 = k_F a \ (k_F$ — импульс Ферми, a — постоянная решетки), $x_0 = (xa)^{-1}$, где параметр x входит в граничные условия (3.10) для электронной волновой функции на поверхности. Как следует из (1.8), фазы осцилляции для нуля волновой функции на поверхности $(x \rightarrow \pm \infty)$ и для ее узла (x = 0) противоположны.

Следует отметить, что осциллирующая релаксация поверхности металла получена и путем численных расчетов на основе теории псевдопотенциала [39—42], но в этих работах убывание амплитуды осцилляции считалось экспоненциальным, т.е. особенность Кона, ведущая к осцилляциям Фриделя, игнорировалась. Релаксация малых частиц исследовалась также в [70, 71]. Ангармонизм решетки может вести к ее сильной температурной зависимости [199].

1.6. Экспериментальные данные по самопроизвольной деформации решетки. Касаясь сопоставления приведенных выше результатов с экспериментом, следует, прежде всего, сказать, что в лучшем случае оно может носить качественный характер. Обычно эксперимент дает лишь среднюю постоянную решетки кристаллической частицы. Судя по этому параметру, во многих случаях наблюдается сжатие решетки (см., например, рис. 2 [68,69]). Особый интерес в этой связи представляют результаты [55, 105] по сжатию частиц Аl по мере уменьшения их размеров, поскольку в этой работе кроме среднего сжатия удалось установить и координатную зависимость деформации. Сжатие решетки в [55] очевидным образом подразделяется на поверхностную релаксацию, величина которой мало зависит от размеров образца, и деформацию объема ре-



Рис. 2. Зависимость параметра решетки Au(1), Ag(2) и Cu (3) от размера частицы [68, 69]

шетка, возрастающую по мере уменьшения размеров образца (рис. 3).

К сожалению, единогласия по поводу свойств А1 среди экспериментаторов нет.



Рис. 3. a — Зависимость средней постойной решетки частиц Al на подложке из MgO от размеров [55]. δ - Зависимость постоянной решетки Al от расстояния от поверхности для образцов различных размеров [55]

В [56] получилось, что у частиц Al вплоть до размера 30 Å постоянная решетки не обнаруживает размерной зависимости. Отсутствие такой зависимости наблюдалось также у частиц Pb в аэрозоле до 50 Å и Bi до 80 Å [57]. Аналогичные результаты были получены и в [59]. В [106] исследовались кластеры Cu в твердом аргоне. Постоянная решетки у кластера с диаметром 50 Å оказалось практически такой же, как у массивного металла, и только при диаметре 7 Å она уменьшена на 2%.

В некоторых случаях наблюдается растяжение частиц вместо их сжатия [60—63, 107] (рис. 4). Малые частицы алмаза и кремния тоже растягиваются [229, 230]. Согласно [60] частица MgO с чистой поверхностью сжимается, а после адсорбции на ней гидроокиси она растягивается. Существует много причин, по которым деформация частицы зависит от адсорбции: из-за нее меняются поверхностные напряжения, релаксация и т.д. Наконец, имеются данные о самопроизвольном сжатии пленок золота [58] и противоречащие им данные о растяжении этих пленок [61]. В [68] обнаружено сжатие малых частиц

[T. 162

золота. По [62] частицы платины растягиваются, а по [69] они сжимаются. В [146] установлено, что частицы Gd, Tb и Ho изменяют свою структуру ниже R = 300 Å, превращаясь из гексагональных в гранецентрированные. При дальнейшем уменьшении радиу-

са их постоянная решетки растет.

Прежде чем можно будет дать однозначную теоретическую интерпретацию экспериментальных данных по размерной зависимости деформации малых частиц, необходимо добиться,





Рис. 4. Зависимость постоянной решетки CeO₂ от размеров частицы [107]

Рис. 5. Осцилляции поверхностной релаксации Ni и Al (по данным [54])

чтобы экспериментальные данные разных авторов согласовывались друг с другом, а сейчас с этим дело обстоит очень плохо. По-видимому, прежде всего надо убедиться, что частицы, на которых производятся измерения, находятся в термодинамически равновесном состоянии, которое достигается отнюдь не всегда (см. раздел 1.1).

Кроме размерной зависимости объема, исследовалась также релаксация поверхности. Осциллирующая релаксация наблюдалась на очень многих металлах (Al, Fe, V и т.д.) на различных кристаллических гранях (например, [52—54]), однако точность эксперимента не позволяет установить, убывает ли амплитуда релаксации по экспоненциальному или степенному закону (рис. 5). Поэтому их сравнение с результатами теории (п. 14) невозможно.

2. Термодинамика малых частиц

2.1. Термодинамика изотропных двухфазных систем. Переходя непосредственнок изложению термодинамики малых частиц, начнем по традиции с термодинамики изотропного тела, находящегося в равновесии со своим паром. Основное внимание будет уделено вопросу об условиях применимости стандартного подхода, когда тело и пар рассматриваются как подсистемы единой термодинамической системы. Насколько автору известно, ранее этот вопрос не обсуждался, и такой стандартный подход рассматривался как самоочевидный. Между тем, на самом деле условия его применимости в реальных ситуациях для малых частиц выполнить трудно (см. раздел 2.3).

Если полный объем единой термодинамической системы тело + пар равен V_{i} , а полное число атомов в ней — N, то свободная энергия поверхности раздела тело + пар F_{s} дается соотношением

$$F_{\rm S} = \alpha S, \ \alpha = \alpha(T, V_{\rm t}, N).$$
 (2.1)

При этом имеется в виду, что, так как полная свободная энергия системы зависит от ее объема V_{t} , от него должна зависеть и F_{s} . Ввиду заданности V_{t} и N, коэффициент поверхностного натяжения α зависит только от T (в переменных p и T величина α фактически тоже зависит только от одной переменной, поскольку p и T связаны друг с другом кривой сосуществования фаз [2]). Следует подчеркнуть, что, несмотря на кажущуюся самоочевидность линейной связи между F_{s} и S, соотношение (2.1) является термодинамическим постулатом, нуждающимся в микроскопическом обосновании. Существуют микроскопические модели, в которых (2.1) не выполняется (разделы 3.1, 3.4).

Ввиду того, что переход от конденсированной среды к пару непрерывный, поверхность, разделяющая фазы, достаточно условна. Для дальнейших расчетов удобно избрать так называемую эквимолярную поверхность, когда все атомы можно разделить на $N_c = n_c V_c$, входящих в частицу (фаза с) и $N_g = n_g V_g$, входящих в газовую фазу (g), а переходная область между ними отсутствует ($N = N_c + N_g$, $V_t = V_c + V_g$). С точностью до членов ~ (S/V) включительно α не зависит от разделяющей поверхности [9].

Основные термодинамические соотношения получаются из условия стационарности полной свободной энергии $F = F_c + F_g + F_s$ сферической частицы радиуса R относительно вариаций объемов $\delta V_c = -\delta V_g$ и чисел частиц $\delta N_c = -\delta N_g$ в обеих фазах ($F_c \, \mu \, F_g$ — свободные энергии фаз без учета поверхности). С учетом (2.1) имеем

$$\delta F / \delta V_{\rm c} = -p_{\rm c} + p_{\rm g} + p_{\rm L} = 0, \ p_L = 2\alpha / R.$$
 (2.2)

Второе условие с учетом (2.2) после перехода в выражениях для химического потенциала μ от плотностей к давлениям принимает вид ($n_c = \text{const}$)

$$\delta F / \delta N_{\rm c} = \mu_0 (p_{\rm g} + p_{\rm L}) - \mu_{\rm g} (p_{\rm g}) = 0,$$
 (2.3)

так как

$$\mu_0(p_g) + \frac{2\alpha S}{3 N_c} \approx \mu_0(p_g + p_L)$$

из-за

$$\frac{1}{N_{\rm c}} = \frac{1}{n_{\rm c}V} = \frac{1}{V} \frac{\partial \mu_0}{\partial p};$$

здесь

$$p_{\rm c} = -\partial F_{\rm c}/\partial V_{\rm c}, \ \mu_0 = \partial F_{\rm c}/\partial N_{\rm c}, \ p_{\rm g} = -\partial F_{\rm g}/\partial V_{\rm g}, \ \mu_{\rm g} = \partial F_{\rm g}/\partial N_{\rm g}.$$

Хотя приведенный выше вывод (2.3) стандартен, не всегда обращается внима-

ние на принципиально важную вещь: в нем в главном приближении по 1/R плотность частицы n_c считается фиксированной. Это означает, что изменение площади поверхности частицы происходит только путем обмена атомами между частицей и газом. В отсутствие обмена формулы (2.2), (2.3) неверны.

Согласно им размерная зависимость химического потенциала частицы целиком определяется тем фактом, что давление p_c внутри частицы превышает внешнее давление p_g на величину, равную давлению Лапласа p_L . Функциональная же зависимость химического потенциала от давления остается той же, что и у бесконечно большого тела с $\mu_c = \mu_0(p)$. Тот факт, что вся размерная зависимость химического потенциала свелась к размерной зависимости давления в частице, отнюдь не тривиален.

Вопрос об условиях применимости формул (2.2), (2.3) проанализирован в [189], где и феноменологическим, и микроскопическим анализом получены очень близкие результаты. В первом случае следует исходить из того, что при выводе (2.2), (2.3) вариация δF_g свободной энергии пара при изменении его объема на δV_g считается термодинамической величиной. Следовательно, объем δV_g должен содержать достаточно много атомов газа. Поскольку он ограничен неравенством $\delta V_g << V_c$, это, во всяком случае, означает выполнение неравенства $n_g V_c >> 1$.

Во втором случае следует исходить из того, что давление газа на частицу должно быть четко определенной физической величиной, т.е. чтобы его флуктуации были малы по сравнению с его средним значением. Чтобы установилось термодинамически равновесное сжатие частицы под действием ударов атомов из газовой фазы, надо, чтобы время между двумя последовательными ударами $\sim 1/n_g v_g S$ было мало по сравнению со временем распространения деформации в кристалле $\sim R/s$, где s — скорость звука в нем, v_g — тепловая скорость атомов в газе. Объединяя феноменологический и микроскопический критерий, можно написать:

$$N_{gc} \equiv n_g V_c >> \max\{1, s/v_g\}.$$
 (2.3a)

Как следует из (2.3а), с уменьшением размеров частицы условия применимости описанного выше стандартного термодинамического подхода ухудшаются. Ухудшаются они и при уменьшении давления насыщенных паров, что вполне понятно, поскольку относительная флуктуация давления пропорциональна $p_g^{-1/2}$. Значит, при $p_g \rightarrow 0$ флуктуации этой величины намного превосходят среднее давление, т.е. оно не является термодинамической величиной. Физически нарушение соотношений (2.2), (2.3) при $p_g \rightarrow 0$ есть следствие того, что оказывается выключенным обмен атомами между частицей и газом. Нарушение же неравенства (2.3а) при $V_c \rightarrow 0$ есть следствие того, что при любом давлении паров стремится к нулю число их атомов N_{gc} в объеме частицы, а значит, растет их относительная флуктуация, т.е. флуктуация их давления на поверхности частицы.

Наряду с термодинамическим выводом давления Лапласа существует и

большое количество его выводов с использованием микроскопических моделей (см. [8,9]).

2.2. Термодинамика кристаллов в равновесии с расплавом или паром. В отличие от жидкости энергия изменения площади поверхности зависит от того, каким способом оно происходит. Есть два способа изменения *S*. При первом изменяется число атомов на поверхности кристалла, но напряжений в нем не создается. Рост числа поверхностных атомов влечет за собой рост числа связей между атомами, оборванными поверхностью. По определению поверхностное натяжение α пропорционально энергии разорванных связей. Таким образом, изменение энергии при изменении числа поверхностных атомов (Гиббс [3] называет это образованием новой поверхности) определяется α .

Второй способ заключается в деформации поверхности без изменения числа поверхностных атомов. Энергия изменения площади поверхности определяется здесь упругими силами и потому описывается совершенно иной величиной *g*, названной поверхностным напряжением [4—6]. Такая деформация возникает самопроизвольно, если образец имеет конечную среднюю кривизну. Ее происхождение, по существу, то же, что и релаксации поверхности. Если кристалл имеет форму плоскопараллельной пластины, то из-за обрыва упругих связей поверхностных атомов с соседями "по ту сторону поверхности" их положения равновесия оказываются иными, чем в объеме. Соответственно расстояния между атомными слоями вблизи поверхности отличаются от объемного (п. 1.5).

Однако хотя толщина пластины и меняется вследствие релаксации, пластина не перестает от того быть плоскопараллельной.

Если же кристалл исходно имел форму куба, то атомы на его ребрах меняют расстояние от соседей сразу по двум направлениям, по которым оборваны их связи. Соответственно, куб оказывается как бы растянутым за ребра или, наоборот, сжатым по ним, и его грани перестают быть плоскими. Такая деформация пропорциональна относительному числу атомов на ребрах 1/L, где L — длина ребра. Тем самым, она фактически пропорциональна среднему радиусу кривизны, и в этом отношении она сходна с деформацией, вызываемой давлением Лапласа. Но первая из них определяется поверхностным напряжением, а вторая — натяжением.

Математическое описание деформированной поверхности кристалла будет изложено, взяв за основу [10]. При малой упругой деформации u_i поверхностная энергия кристалла E_s меняется на

$$\delta E_{\rm S} = -\int f_{\mu} u_{\mu} \,\mathrm{d}S_0 \,, \tag{2.4}$$

где f_{μ} — поверхностные силы, имеющие только тангенциальные ($\mu = 1,2$) составляющие, поскольку нормальные составляющие равны нулю по третьему закону Ньютона. Интеграция в (2.4) идет по недеформированной поверхности.

Силы *f* можно представить как дивергенцию от некоторого симметричного тензора (тензор поверхностных напряжений):

$$f_{\mu} = \partial g_{\mu\nu} / \partial x_{\nu}, \quad \mu, \nu = 1, 2.$$
 (2.5)

Для него в [4] получено выражение (см. также [6, 21])

$$g_{\mu\nu} = \alpha \delta_{\mu\nu} + \partial \alpha / \partial u_{\mu\nu} \,. \tag{2.6}$$

В [17] отмечено, что (2.6) сразу же получается из определения

 $Sg_{\mu\nu} du_{\mu\nu} = d(S\alpha),$

так как

 $\partial S / \partial u_{\mu\nu} = S \delta_{\mu\nu} \,.$

Соотношение (2.6) предполагает, что поверхностное натяжение зависит от поверхностной деформации. Впринципе, α может зависеть и от объемной деформации, но в равновесных условиях она однозначно определяется из уравнений теории упругости по поверхностной деформации. Для поверхности с осью симметрии выше второго порядка $g_{\mu\nu} = g \, \delta_{\mu\nu}$.

В [4] допускалась возможность того, что в случае низкосимметричных кристаллов могут быть отличны от нуля и компоненты $g_{n\mu}$, где n — индекс нормали, но эта точка зрения согласно [10—12] ошибочна. Детальный анализ зависимости α от напряжений с учетом существования переходного слоя между кристаллом и жидкостью и неопределенности в его толщине дан в [12,13]. Результаты [10—13] подтверждены в [20], где показано, что $g_{n\mu}$ обращается в нуль только при нулевой толщине переходного слоя.

После подстановки (2.5) в (2.4) и добавления энергии поверхностного натяжения для поверхностной энергии кристалла получается следующее выражение (**n** — вектор нормали):

$$E_{\rm S} = \int (\alpha({\bf n}) + g_{\mu\nu} u_{\mu\nu}) \, \mathrm{d}S_0 \,. \tag{2.7}$$

Чтобы выражение (2.7) свелось для жидкости к (2.1), в котором S — деформированная поверхность, следует положить $g_{\mu\nu} = \alpha \delta_{\mu\nu}$. Согласно (2.4) это означает независимость α от деформации. Качественное объяснение этого соотношения в [4] неадекватно. Там считается, что сжатие жидкости в отличие от кристалла сопровождается уменьшением числа атомов на ее поверхности. На самом деле согласно (2.13) для сферической частицы это число не меняется.

Из равенства нулю суммы объемных и поверхностных сил с помощью (2.7) получаются следующие условия равновесия поверхности (аналог (2.2)):

$$\sigma_{nn} + \frac{g_{11}}{R_1} + \frac{g_{22}}{R_2} + p = 0, \quad \sigma_{\mu n} = \frac{1}{R_1} \frac{\partial g_{\mu 1}}{\partial \varphi_1} + \frac{1}{R_2} \frac{\partial g_{\mu 2}}{\partial \varphi_2}, \quad (2.8)$$

где σ_{ik} — тензор напряжений, *p* — внешнее давление, R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны, φ_1 и φ_2 — углы, отсчитываемые в плоскостях главных нормальных сечений.

Из (2.7) и (2.8) следует важный качественный вывод: в то время как для обеспечения стабильности кристалла α должна быть положительна, подобные ограничения на знаки компонент $g_{\mu\nu}$, отсутствуют. Следовательно, в принципе, поверхностные силы могут не сжимать, а растягивать кристалл. Однако возможны ли реально такие значения $g_{\mu\nu}$, могут показать лишь эксперимент или мик-

роскопический расчет.

Изменение объема под действием поверхностных сил вычислялось в [14] для кристаллов с простой формой, а в [15] — с произвольной формой. Например, для куба со стороной *L* в [14] получено

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{4\chi g}{L}, \qquad (2.9)$$

где α — сжимаемость кристалла. В [15] показано, что при определенных условиях для кристалла можно ввести избыточное давление $\Delta p = -2\langle g \rangle / \langle h \rangle$, где h — расстояние от точки кристалла, не меняющей положения из-за поверхностных сил, до грани, а угловые скобки — символ усреднения по граням.

Обобщением (2.3) на кристалл, находящийся в равновесии с газом (или со своим расплавом), служит соотношение [4, 10]

$$\mu_0 + n_c^{-1} \left[p + \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi_1^2} \right) \frac{1}{R_1} + \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi_2^2} \right) \frac{1}{R_2} \right] = \mu_g , \qquad (2.10)$$

где μ_0 — химический потенциал недеформированного кристалла. При $\alpha = \text{const}, R_1 = R_2$ левая часть (2.10) есть ряд Тейлора для левой части (2.3).

К сожалению, прямые экспериментальные методы определения тензора поверхностных напряжений, в отличие от натяжений, отсутствуют. Пока получить информацию о нем можно только из теоретических оценок. В [16] в пренебрежении анизотропией получено выражение для g через отношение Пуассона v

$$\frac{g}{\alpha} = \frac{3\nu - 1}{1 - \nu} \,. \tag{2.11}$$

Соотношение (2.11) допускает как положительные, так и отрицательные значения *g*. При v = 1/2 (несжимаемая жидкость) оно дает ожидаемый результат $g = \alpha$. Однако результат (2.11) все же вызывает некоторые сомнения: так как у большинства металлов *v* близко к 1/3, то у них *g* должен по (2.11) быть очень мал, т. е. размерная зависимость постоянной решетки у них должна отсутствовать. Между тем, у многих металлов реально она достаточно сильная.

В [17] приведен численный расчет величин $\alpha u g$ для ряда металлов методом псевдопотенциала с использованием формулы (1.6). Для а получены значения, близкие к экспериментальным, а значения g/α для поверхностей (111) составляют 1,3 у Al, 1,6 у Ir, 2,5 у Pt и 2,2 у Au. Согласно этим результатам, соответствующие малые частицы должны сжиматься, причем даже сильнее, чем под действием давления Лапласа. Вопрос о возможности растяжения малых частиц (т.е. g < 0) остается пока открытым, хотя согласно [231] в α -Fe₂O₃g < 0. В [232] высказано мнение, что g может быть отрицательным на тех поверхностях, где происходит реконструкция.

2.3. Термодинамика малых частиц с сохраняющимся числом атомов. До сих пор рассматривалась ситуация, когда частицы

Э.Л. НАГАЕВ

Совершенно иная ситуация складывается при исчезающе малых давлениях насыщенного пара, которые, как показали численные оценки во введении, при комнатных и более низких температурах типичны для металлов и их соединений. Это справедливо почти во всех случаях и для жидких металлов вблизи точки плавания. В соответствии с [7] для олова $n_g \approx 10^{-6}$ см⁻³, т.е. сразу видна неадекватность стандартной термодинамики. Для других же металлов $n_g \sim 10^6 - 10^{10}$ см⁻³, при $R \sim 100$ Å сильное неравенство (2.3a), указанное в разделе 2.1 в качестве критерия применимости стандартной термодинамики, оказывается здесь обращенным в другую сторону: флуктуации давления газа на поверхности частицы слишком велики, чтобы говорить об его определенном значении.

При таких давлениях число атомов в каждой частице с очень высокой точностью можно считать фиксированным, и поэтому частица сама по себе является термодинамической системой, замкнутой по атомам. Соответственно термодинамика поверхности в этом случае должна существенно отличаться от стандартной термодинамики (раздел 2.1).

Можно сформулировать достаточное условие для такого подхода, потребовав, чтобы время образования и исчезновения флуктуации v числа атомов в частице t_v , было велико по сравнению со временем измерения. Частица за единицу времени испытывает $\sim n_g v_g S$ ударов атомов из пара. Если W— вероятность захвата частицей ударившего ее атома, то

 $t_1 \sim 1/W n_g v_g S$.

Время же образования флуктуации из *v* атомов с учетом того, что частица случайным образом захватывает и испускает атомы, в соответствии с теорией случайных блужданий должно быть

$$t_{\nu} \sim \nu^2 t_1.$$

К сожалению, в общем случае неизвестен порядок величины W. Если заведомо занизить t_1 , положив W=1, то при $v_g \sim 10^5$ см/с, $n_g \sim 10^6$ см⁻³, $R \sim 5$ нм нижняя оценка для t_1 имеет порядок 10 с, т.е. даже для минимально возможной флуктуации числа атомов требуется макроскопически большое время. Но реальный термодинамический смысл имеют лишь флуктуации, при которых v >> 1. Если взять v = 10, то при W=1 время t_{10} должно составлять десятки минут, а если 1/W составляет несколько порядков, то и t_v на столько же порядков больше. Ясно, что говорить об обмене атомами между частицей и ее паром бессмысленно в таких условиях.

Если насыщенный пар отсутствует и изотропная частица представляет собой замкнутую по атомам (но не по энергии) систему, то ее свободная энергия должна, как и в разделе 2.1), зависеть от S и числа N, которое здесь имеет смысл

71

числа атомов в частице, но зависимость от V_t должна замениться зависимостью от объема частицы V. С учетом того, что при постоянном объеме V поверхностная свободная энергия F_s должна быть пропорциональна S, можно написать [66, 189]

 $F_{\rm S} = \alpha(V, N, T) S = \alpha(N/V, T) S.$ (2.12)

Второе из равенств (2.12) есть следствие того, что величина α должна быть однородной функцией нулевого порядка по аддитивным переменным V и N. Принципиально важно, что α в этом случае зависит не от фиксированного полного объема V_{i} , внутри которого находится частица, а от ее собственного объема V, который сам должен быть найден из условия минимума свободной энергии **системы** ^(1*). Поэтому здесь α при фиксированной температуре, в отличие от (2.1), нельзя считать постоянной. Она зависит от деформации, хотя и по другой причине, чем в разделе 2.2.

Детальный характер зависимости α от плотности числа атомов n = N/V определяется конкретной физической моделью. В частности, наряду со случаем (2.1), соотношение (2.12) допускает и пропорциональность F_s числу поверхностных атомов N_s , определенному равенством

$$N_{\rm S} = Sn^{2/3}.$$
 (2.13)

(Во избежание недоразумений следует подчеркнуть, что в отличие от стандартного подхода [2] N_s не имеет здесь смысла числа атомов, находящихся в переходном слое между двумя фазами. Все эти N_s атомов принадлежат той же фазе, что и остальные атомы частицы.) Если $\alpha \sim n^{2/3}$, можно написать вместо (2.12):

$$F_{\rm S} = \nu N_{\rm S}, \ \nu = \text{const.} \tag{2.14}$$

Частные случаи (2.1) и (2.14) эквивалентны друг другу только при таком изменении площади поверхности, когда плотность частицы остается постоянной. Тогда изменение площади пропорционально изменению числа поверхностных атомов. Естественно, форма частицы при этом должна измениться. Если форма не меняется, а меняется плотность (например, при однородном сжатии частицы), то соотношения (2.1) и (2.14) — взаимоисключающие.

Если частица сферической формы с радиусом R находится в вакууме или в атмосфере другого газа с давлением, малым по сравнению с характерным давлением $p_{\rm L}$, то реальное давление внутри частицы находится из условия минимума по R свободной энергии частицы

$$F = F_{\rm c} + \alpha(n)S. \tag{2.15}$$

Подобно тому, как это было сделано при выводе (2.2), с использованием равенства $p_c = -\partial F_c / \partial V$ из (2.15) для этого давления получается ^(2*):

$$p_{\rm c} = \frac{2\gamma}{R}, \ \gamma = \alpha - \frac{3n}{2} \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}n}.$$
 (2.16)

Согласно (2.16) давление p_c совпадает с давлением Лапласа тогда, когда α не зависит от *n*. Если постоянна *v* в (2.14) (т.е. $\alpha \sim n^{2/3}$), то давление внутри частицы обращается в нуль. Если же выполнено неравенство

<u>№</u>91

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}n} > \frac{2}{3} \frac{\alpha}{n} \,, \tag{2.17}$$

то поверхностные силы не сжимают, а растягивают частицу. Физически растяжение частицы происходит из-за того, что при выполнении неравенства (2.17) с ростом радиуса *S* возрастает медленнее, чем убывает α , и потому $F_{\rm s}$ (2.12) падает.

Дифференцированием *F* (2.15) по *N* при постоянном *S* после перехода от $\mu_0(n) \kappa \mu(p_c)$, где μ_0 — химический потенциал бесконечно большого образца, для химического потенциала частицы получается следующее выражение:

$$\mu_{\rm c} = \mu_0(p_{\rm c}) + \frac{3}{R} \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}n} \simeq \mu_0(p_{\rm L}). \tag{2.18}$$

При написании (2.18) учтено равенство $1/n = \partial \mu_0 / \partial p$, позволяющее рассматривать двучленное выражение для μ как оборванный ряд Тейлора.

Результат (2.18) в главном порядке по n_g/n_c совпадает с выражением (2.3) для μ частицы, находящейся в термодинамическом равновесии со своим паром независимо от того, как именно зависит α от n. Однако, в отличие от (2.3), в общем случае (2.18) нельзя интерпретировать таким образом, что размерная зависимость μ обусловлена только давлением Лапласа, действующим внутри частицы. Согласно (2.16) такая интерпретация возможна, лишь когда выполнено равенство (2.1), ведущее к $p_c = p_L$. Следует, однако, напомнить, что (2.18) получено лишь для сферических частиц. Для частиц же другой формы прямая связьмежду μ и давлением Лапласа отсутствует, если даже (2.1) остается в силе.

Химический потенциал атомов при термодинамически-неравновесной несферической форме изотропных частиц имеет смысл, если время релаксации формы велико по сравнению с другими характерными временами. Примером могут служить частицы аморфного металла произвольной формы в аэрозоле (частицы, несферичность которых обусловлена взаимодействием с подложкой, не рассматриваются). Согласно [2] термодинамические потенциалы изотропных тел органиченных размеров должны еще зависеть от площади их поверхности *S*. Они теряют свойство аддитивности по *N*, поскольку атомы на поверхности *S*. Они теряют свойство аддитивности по *N*, поскольку атомы на поверхности *S*. Они теряют свойство аддитивности по *N*, поскольку атомы на поверхности находятся в иных условиях, чем внутри объема. Поэтому свободная энергия Гиббса Ф перестает быть однородной функцией первого порядка по *N*, и равенство $\Phi := \mu N$ для таких систем уже несправедливо. Соответственно следует считать, что μ , кроме *p* и *T*, зависит еще и от *S* и *N*. При *S*/*N* \rightarrow 0 зависимость μ от *S* и *N*должна исчезать, и поэтому в первом порядке по *S*/*N* можно написать:

$$\mu = \mu_0 + \frac{2\alpha}{3} \frac{S}{N} . \tag{2.19}$$

Коэффициент перед *S*/*N* во втором члене определяется из условия, чтобы для сферической частицы выражение (2.19) переходило в (2.18).

Как видно из (2.19), размерный сдвиг минимален при равновесной форме. Он отличен от нуля даже у систем с $p_{\rm L} = 0$ (тонкие пленки). Это однозначно указывает на то, что реально сдвиг хим. потенциала обусловлен не сжатием тела под действием поверхностных сил, а самим фактом наличия поверхностных атомов, находящихся в иных условиях, чем объемные атомы.

Еще более это очевидно в случае (2.14), когда согласно (2.16) $p_c=0$, т.е. внутреннее давление отсутствует и внутри сферической частицы. Тогда физический смысл полученного результата для μ_c расшифровывается двухчленными формулами (2.18), (2.19). Первый член в них — это химический потенциал неограниченного образца при реальном давлении $p_c=0$, а второй — поправка к первому за счет поверхностных атомов. Действительно, он пропорционален произведению относительного числа поверхностных атомов N_s/N , определенного (2.13), на разницу энергий объемного и поверхностного атомов ~ α .

Таким образом, давление Лапласа в рассматриваемом случае есть не реальная физическая сила, а формальная величина, позволяющая выразить химический потенциал образца конечных размеров μ_c через химический потенциал μ_0 неограниченного образца. Формальный характер давления Лапласа в (2.18) особенно сильно проявляется, когда выполнено неравенство (2.17), приводя к кажущемуся парадоксу: частица растягивается, но размерный сдвиг ее химического потенциала таков, как будто она сжата давлением Лапласа.

Полученные выше термодинамические соотношения будут подтверждены микроскопическими моделями (разделы 2.4, 3.6).

2.4. А том ная модель кристалла в вакууме и химический потенциал его атомов. Вначале будет обсуждена микроскопическая модель кристалла, не испытывающего ни самопроизвольных поверхностных, ни объемных деформаций при изменении размера. Эту модель можно сопоставить с феноменологическими теориями в разделах 2.2 и 2.3 одновременно. Рассматривается кристалл с простой кубической решеткой, в которой потенциальная энергия взаимодействия между атомами U(a) при увеличении расстояния между ними *a* проходит через минимум при a_0 и затем резко обращается в нуль, так что существенно только взаимодействие между ближайшими соседями. Для наглядности можно считать, что все грани кристалла — типа (100). При такой геометрии поверхностная энергия в расчете на атом равняется энергии его связи с ближайшим соседом, разорванной поверхностью. Если межатомные расстояния в направлениях *x* и *y* вдоль поверхности равны соответственно $a_x = a_0(1 + \delta_x)$ и $a_y = a_0(1 + \delta_y)$, то для поверхностной энергии грани можно написать в линейном приближении по δ_x и δ_y (кристалл находится в вакууме):

$$E_{\rm S} = -U_0 N_{\rm S} = \alpha (\delta_x \delta_y) S, \qquad (2.20)$$

$$\alpha(\delta_x, \delta_y) = \frac{|U_0|}{a_x a_y} \approx \frac{|U_0|}{a_0^2} (1 - \delta_x - \delta_y), \quad U_0 = U(a_0, 0, 0), \quad (2.21)$$

где $N_{\rm s}$ — число атомов на поверхности грани. При написании (2.20), (2.21) учтено, что *U* зависит от $a_z = a_0$.

В такой модели независимо от размеров и формы кристалла равновесное

вляется микроскопич

расстояние между атомами равно a_0 . Поскольку (2.20) является микроскопическим аналогом (2.14), тем самым получено микроскопическое подтверждение термодинамической теории в разделе 2.3, предсказывающей отсутствие размерно-зависящей деформации в системе с поверхностной энергией (2.14). С другой стороны, отсутствие размерно-зависящей деформации можно связать с тем, что в рассматриваемой модели согласно (2.6), (2.20) — (2.25) тензор поверхностных напряжений обращается в нуль (очевидно, $\delta_{\mu} = u_{\mu\mu}$). При этом имеется в виду, что понятие поверхностного напряжения для кристалла имеет смысл независимо от того, находится ли кристалл в вакууме или в среде. Однако его значение зависит от того, с чем кристалл граничит. Поэтому для кристалла в равновесии со своим расплавом (2.20), (2.21) неприменимы.

Хотя в рассматриваемой модели кристалл недеформирован, ниже будет показано, что, тем не менее, химический потенциал атомов кристалла оказывается размерно-зависящим, хотя он и резко отличается от химического потенциала (2.10), записанного для случаев, когда кристалл находится в термодинамическом равновесии с окружающей его средой [189, 190]. Тем самым, будет подтверждено сказанное в разделе 2.3: размерная зависимость обусловлена не лапласовским сжатием решетки, а самим фактом наличия поверхностных атомов, энергия взаимодействия которых с соседями иная, чем у объемных атомов.

При расчете μ следует иметь в виду, что термодинамическое равенство $\mu = \partial F / \partial N$ для кристаллов, вообще говоря, неприменимо из-за неаналитичности *F* по *N*. Она обусловлена тем, что атомы кристалла могут находиться не только в регулярных узлах, но и в нерегулярных позициях (в междоузлиях и на поверхности). Их энергии в регулярных и нерегулярных узлах различны. При T = 0 добавить атом к кристаллу можно только в нерегулярную позицию, а убрать его можно только из регулярного узла. Поэтому

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{+} = F(N+1) - F(N)$$

не равна

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{-} = F(N) - F(N-1) ,$$

т.е. $\partial F/\partial N$ не определена из-за наличия щели в энергетическом спектре.

Пользоваться термодинамикой можно, если выход атомов в нерегулярные позиции в кристалле несущественен. Именно так обстоит дело, если доминирующую роль играет выход атомов из регулярных узлов кристалла в окружающую среду, т.е. в ситуации, соответствующей (2.10). В отсутствие же насыщенного пара μ следует находить из статистики. Она должна быть того же типа, что и статистика электронов в полупроводниках, где уровень Ферми определяется из баланса чисел элементарных возбуждений. Здесь роль элементарных возбуждений играют атомы в междуузлии (аналоги электронов в зоне проводимости) и вакансии (аналоги дырок ^(3*)). Ввиду малости их чисел используются больцмановские функции распределения с учетом того, что знак энергии и химиче-

ского потенциала вакансии противоположен, чем у атома [67, 189, 190].

В предположении одинаковости всех граней кристалла μ находится из условия равенства числа объемных и поверхностных вакансий числу атомов в нерегулярных позициях (это атомы, вышедшие в объемные и поверхностные междоузлия или перешедшие из объема в пустые регулярные узлы решетки на поверхности)

$$N_{\rm V} \exp \frac{\varepsilon_{\rm r} - \mu}{T} + N_{\rm S} \exp \frac{\lambda_{\rm r} - \mu}{T} = k N_{\rm V} \exp \frac{\mu - \varepsilon_i}{T} + x N_{\rm S} \exp \frac{\mu - \lambda_i}{T} + N_{\rm S} \exp \frac{\mu - \lambda_i}{T}, N_{\rm V} = N - N_{\rm S}.$$
(2.22)

Под ε_r и λ_r подразумеваются энергии атома в регулярном узле в объеме и на поверхности, символами ε_i , λ_i и λ_l соответственно обозначены энергии междоузельных атомов в объеме, на поверхности и энергия атома, вышедшего в поверхностный регулярный узел. Числа междуузлий на элементарную ячейку в объеме и на поверхности положеныравными k и α соответственно. Предполагается, что число атомов, вышедших из объема на поверхность, мало по сравнению с числом узлов N_S в первом поверхностном слое, что заведомо выполнено для частиц с R < 1000 Å. Температуры ограничиваются сверху отсутствием загрубления поверхности.

Согласно (2.22) в высокотемпературном пределе поверхностная часть химического потенциала $\mu_{\rm S} \sim N_{\rm S}$ является малой поправкой к его объемной части $\mu_{\rm V}$:

$$\mu = \mu_{\rm V} + \mu_{\rm S}, \ \mu_{\rm V} = \frac{1}{2} (\varepsilon_{\rm r} + \varepsilon_i - T \ln k), \tag{2.23}$$

$$\mu_{\rm S} = \frac{T}{2L} \left(\exp \frac{\lambda_{\rm r} - \varepsilon_{\rm r}}{T} - \frac{\varkappa}{k} \exp \frac{\varepsilon_i - \lambda_i}{T} - \frac{1}{k} \exp \frac{\varepsilon_i - \lambda_i}{T} \right), \quad L = \frac{N}{N_{\rm S}}.$$
 (2.24)

Хотя $\mu_{\rm S}$ здесьпропорционально L^{-1} , на этом сходство (2.23) и (2.10), (2,19) кончается: их зависимости от T и $\alpha = (\lambda_{\rm r} - \varepsilon_{\rm r})a^{-2}$ совершенно разные. Кроме α , величина $\mu_{\rm S}$ зависит и от энергий атомов в нерегулярных позициях.

Еще более разительно отличке μ , найденного из (2.22), от (2.10), (2.19) в низкотемпературном пределе. Если $\varepsilon_i > \lambda_i, \lambda_i$, то ведущий член в химическом потенциале — поверхностный μ_{S} , объемный же член μ_{V} —малая поправка к нему (это обеспечивается очевидным неравенством $\lambda_r > \varepsilon_r$):

$$\mu = \mu_{\rm S} + \mu_{\rm V},$$

$$\mu_{\rm S} = \frac{\lambda_{\rm r}}{2} - \frac{T}{2} \ln \left[\varkappa \exp(-\lambda_i/T) + \exp(-\lambda_l/T) \right],$$

$$\mu_{\rm V} = -\frac{TL}{2} \left\{ k \left(\exp \frac{\varepsilon_i}{T} \right) \left[\varkappa \exp\left(-\frac{\lambda_i}{T}\right) + \exp\left(-\frac{\lambda_l}{T}\right) \right]^{-1} - \exp\left(\frac{\varepsilon_{\rm r} - \lambda_{\rm r}}{T}\right) \right\}.$$
(2.25)
$$(2.25)$$

$$(2.26)$$

Э.Л. НАГАЕВ

Обращает на себя внимание нетривиальная зависимость μ от $L : \mu$ линеен по L, а не по L^{-1} (однако предел $L \rightarrow \infty$ в (2.26) невозможен). При $\varepsilon_i < \max \{\lambda_i, \lambda_i\}$ разделение химического потенциала на объемную и поверхностную части провести нельзя. В размерной зависимости μ появляются такие экзотические члены, как ln L:

$$\mu = \mu_0 + \mu_1 \quad (\mu_0 \gg \mu_1), \qquad (2.27)$$

$$\mu_0 = \frac{1}{2} \left[\lambda_r + \varepsilon_i - T \ln(kL) \right], \qquad (2.27)$$

$$\mu_1 = \frac{T}{2} \left[L \exp \frac{\varepsilon_r - \lambda_r}{2} - L^{-1} \left(\frac{\varkappa}{k} \exp \frac{\varepsilon_i - \lambda_i}{T} + \exp \frac{\varepsilon_i - \lambda_l}{T} \right) \right].$$

Наконец, если $\varepsilon_i > \lambda_i, \lambda_i$, при промежуточных температурах возможна ситуация, когда выполняется соотношение

$$\mu = \mu_0 + \mu_1 \quad (\mu_0 \gg \mu_1),$$

$$\mu_0 = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_r - T \ln \left[\varkappa \exp \left(-\frac{\lambda_i}{T} \right) + \exp \left(-\frac{\lambda_l}{T} \right) \right] + T \ln L \right\}, \quad (2.28)$$

$$\mu_1 = \frac{T}{2} \left\{ L^{-1} \exp \frac{\lambda_i - \varepsilon_r}{T} - \frac{\lambda_i - \varepsilon_r}{T} - \frac{\lambda_i + \exp \left(-\frac{\lambda_i}{T} \right) + \exp \left(-\frac{\lambda_i}{T} \right) \right\}. \quad (2.29)$$

Следует подчеркнуть, что совершенно нестандартные зависимости μ от L, даваемые (2.26)—(2.29) (μ линейна по L или ln L), справедливы только для не слишком больших L, интервал значений которых сужается при повышении температуры. Далее, химический потенциал согласно этим формулам с уменьшением L может не только возрастать, но и понижаться. Аналогичным свойством обладает и химический потенциал электронного газа (раздел 3.5).

В существующей теории спекания малых частиц принято считать [108], что концентрация вакансий в частице зависит от ее радиуса кривизны в точности по тому же закону Томсона, что и концентрация насыщающего пара (как следует из (2.3), она в $\exp(p_{\rm L} / n_{\rm c}T)$ раз выше, чем над плоской поверхностью). Результаты (2.23) — (2.29) показывают, что это предположение на самом деле не выполняется, и потому теория спекания нуждается в переработке.

Если провести расчет, аналогичный (2.22) для пары частиц с учетом возможности переходов атомов с одной частицы на другую, то окажется, что возможны стационарные состояния, соответствующие переходу небольшого числа атомов с одной частицы на другую. Они заведомо метастабильны, ибо стабильность достигается при слиянии частиц. Однако такие состояния могут влиять на кинетику коагуляции частиц [190].

Интересно отметить, что если "запретить" выход атомов из регулярных

узлов в междоузлия, разрешив выход в окружающее пространство, то формула для химического потенциала, получаемая по аналогии с (2.22), сводится к (2.3) лишь при

$$\lambda_r - \varepsilon_r \equiv \alpha S / N_S \ll T \,. \tag{2.30}$$

Именно, если считать, что полное число атомов N_g в газовой фазе мало по сравнению с числом поверхностных атомов N_s , а числа атомов в нерегулярных позициях малы по сравнению с N_s , то получается

$$\mu = \mu_0 + T \ln \left\{ 1 + \left[\exp \left(\alpha a^2 / T \right) - 1 \right] L^{-1} \right\} / 2, \qquad (2.31)$$

где μ_0 — размерно-независящая часть μ . Поскольку αa^2 для реальных кристаллов составляет 0,5 — 2 эВ, неравенство (2.30) совершенно нереалистично. По-видимому, расхождение между (2.3), (2.10) и (2.31) вызвано тем, что здесь нарушено условие (2.3а).

Можно было бы ожидать, что полученные выше результаты можно распространить на жидкость, если пренебречь разницей энергий между регулярными и нерегулярными позициями, т.е. положить $\varepsilon_r = \varepsilon_i \, u \, \lambda_r = \lambda_i$. Однако соотношение (2.18) получается из (2.23) только при выполнении того же условия (2.30). Дальнейшее развитие изложенной здесь теории должно состоять в учете загрубления поверхности (ступенек на ней).

2.5. П л а в л е н и е и к в а з и п л а в л е н и е м а л ы х ч а с т и ц. Раздел, посвященный термодинамике малых частиц, естественно закончить обсуждением фазовых переходов в них. Строго говоря, понятие фазового перехода для них имеет смысл лишь как приближенное, поскольку истинные фазовые переходы могут происходить лишь в бесконечно больших системах. Именно в таком контексте нужно понимать утверждение Павлова [233], что с уменьшением размеров частицы понижается температура ее плавления T_m . Соответствующий результат легко получается приравниванием друг другу химических потенциалов твердой и жидкой фаз, для которых используется выражение (2.3) с соответствующими параметрами, и разложением этих потенциалов по температуре и давлению вблизи точки плавления T_m массивного образца. Тогда с использованием термодинамических соотношений

$$s_i = \partial \mu_i / \partial T$$
, $n_i^{-1} = \partial \mu_i / \partial p$,

где s_i — энтропия на атом в *i-й* фазе, получается

$$(T_{\rm m}/T_{\rm m0}) - 1 = 2Q^{-1} [(\alpha_2/n_2R_2) - (\alpha_1/n_1R_1)], \qquad (2.32)$$
$$Q = T_{\rm m0}(s_2 - s_1),$$

где T_{m0} — теплота плавления массивного образца. Поверхностное натяжение α_2 для жидкости существенно ниже, чем для кристалла α_1 , но плотности обеих фаз близки друг к другу, откуда и следует утверждение Павлова.

Этот результат был подтвержден многочисленными экспериментальными исследованиями. Точки плавления тонких пленок Pb, Sn и Bi заметно ниже, чем у массивных образцов, и в них наблюдается очень большое переохлаждение при понижении температуры, которое может достигать 20—30% [234]. Еще ранее большое переохлаждение пленок Sn наблюдалось в [235]. Понижение темпера-



туры плавления наблюдалось и непосредственно на малых частицах:Sn[236], Pb, In[237], Ag, Cu, A1[238], In[239], Au, Ag[240], Au[241]. Данные из последней работы воспроизведены на рис. 6.

Можно, однако, ожидать, что специфика плавления малых частиц не сводится к понижению их точки плавления. Изза их пространственной неоднородности плавление может начаться с поверхности. Эта идея была подтверждена компьютер-

ным моделированием плавления частиц, состоящих из нескольких сотен атомов золота [242]. Установлено, что на частицах с числом атомов, превышающим 350, появляется в качестве прекурсора жидкая оболочка на поверхности, и точка плавления понижается с размером. Поверхностное плавление было обнаружено расчетом в [243, 244], причем оно существует, если только не происходит реконструкции поверхности.

Экспериментально поверхностное плавление наблюдалось в [245,246] на пленках Pb, где плавление поверхности начиналось при 0,75 T_{m0} , и толщина расплавленного слоя росла при приближении к T_{m0} . Оно наблюдалось также на Ar[247], O₂[248], Ge[249], Ne[250].

Совершенно иная физическая картина плавления малых частиц была предложена в [251]. Она состоит в том, что кластеры с заданным числом атомов в них обнаруживают резкий нижний предел температуры $T_{\rm f}$ для термодинамической стабильности жидкой формы и резкий верхний предел $T_{\rm m}$ для стабильности твердой формы. Совокупность одинаковых кластеров ведет себя как статистический ансамбль, который внутри определенной области температур и давлений состоит из двух типов кластеров: твердых и жидких. Отношение их чисел в термическом равновесии равно $\exp(-\Delta F/T)$, где ΔF — разность свободных энергий в твердом и жидком состояниях. Но это равновесие динамическое, каждый индивидуальный кластер меняет форму, в которой он находится. Однако частота перехода между этими фазами достаточно низкая, и для каждой фазы успевают установиться равновесные свойства.

Результаты [251] были получены аналитически анализом плотности состояний кластера. Предельные температуры соответствуют достижению свободной энергией минимума или максимума, т.е. приобретению или потере фазой локалькой стабильности. В ряде работ было выполнено компьютерное моделирование, подтвердившее эти результаты (например, [252]). Экспериментально в пользу теории Берри свидетельствуют результаты [253]. Там обнаружено, что спектры кластеров бензол — Ar_n обнаруживают в своих спектрах как широкие, так и узкие особенности. Эти характерные особенности не сдвигаются с температурой, но резкие становятся доминирующими при понижении температуры.

Картина, предложенная Берри, перекликается с физической ситуацией, наблюдавшейся на малых частицах золота гораздо ниже точки плавления: переходы из монокристаллической в множественно-двойниковую структуру и обратно в результате флуктуаций, захватывающих частицу целиком. Такое явление получило название квазиплавления. Оно впервые было наблюдено на частицах Au, находящихся на подложке SiO₂, когда они возбуждались лучом электронного микроскопа [104]. Время жизни каждой структуры для частиц размером в 2 нм было около 0,1 с. У больших частиц, превышающих 10 нм, подобные межфазные флуктуации не обнаруживаются. Изменения в структуре сопровождались вращением и движением частиц по подложке. Сходные явления наблюдались в [254].

Теория такого квазирасплавленного состояния была развита в [96]. Однако существовали сомнения по поводу того, если ли это квазиплавление истинное, или же оно есть артефакт, вызванный возбуждением и заряжением частиц благодаря воздействию на них луча микроскопа. Чтобы ответить на этот вопрос, было проведено экспериментальное исследование частиц Au на подложке MgO [97]. Было показано, что частицы сидят в глубоких потенциальных ямах на этой подложке, и электронный луч заставляет частицы выходить из этих ям. Покинув потенциальные ямы и став практически свободными, частицы получают возможность квазиплавиться, переходя между различными мелкими минимумами на мелкой морфологической поверхности свободной энергии. Они сохраняют свое нестабильное состояние с флуктуациями между фазами в течение длительных интервалов времени, пока не найдут другую потенциальную яму на подложке, где они локализуются с образованием стабильного многогранника Вульфа. Частоты флуктуаций от 1 до 10 Гц были обнаружены для 2 нм- частиц в полном согласии с результатами [104].

Поскольку все эти межфазные флуктуации характеризуются макроскопическими временами, возникает вопрос, не связаны ли они с макроскопическим квантовым туннелированием, обсужденным в п. 4.7 в применении к магнитным частицам.

3. Плотность уровней и характерные энергии электронов проводимости

3.1. Размерные осцилляции формы и энергии Ферми почти - сферических металлических частиц. Специфика электронных состояний в образцах конечных размеров определяется простран-

Э.Л.НАГАЕВ

ственным квантованием. Особенно сильно выражено пространственное квантование в сферических образцах, так как из-за высокой степени вырождения уровней расстояния между ними велики. Ниже будет показано, что из-за него, кроме хорошо известных размерных осцилляции термодинамических величин [138], возможны и размерные осцилляции совершенно иного типа — формы частиц [18]. На первый взгляд, в отсутствие поля сил равновесная форма жидких частиц — сферическая. Однако у металлических частиц она на самом деле неустойчива, так как их поверхностная энергия при такой форме имеет особенность, связанную с высокой степенью вырождения электронных уровней. Действительно, для жидких металлов, как правило, хорошо применимо приближение почти-свободных электронов. Поэтому каждый электронный уровень (2l+1)-кратно вырожден по проекции момента *m*, а с учетом того, что радиус частиц R велик по сравнению с электронной длиной волны k^{-1} , типичное орбитальное число *l* имеет порядок *kR*. Поэтому возникает возможность уменьшить электронную энергию системы, понизив ее симметрию, если самый верхний уровень заселен электронами лишь частично.

С ростом числа электронов N в системе, когда состояние с данным l будет целиком заполнено, сферическая симметрия должна восстановиться, а когда вновь появится частично заполненный уровень, она вновь понизится, т.е. деформация — осциллирующая функция N. Реально рост N происходит при росте R. Хотя электронные уровни $\mathscr{E}_{nl}^{(R)}$ при этом сдвигаются, но в нулевом приближении по деформации систематика уровней не меняется. Поэтому состояния с различными (n, l, m) заполняются в той же последовательности, как и при постоянном R. Однако вместо осцилляции формы в зависимости от N здесь следует говорить об ее осцилляциях в зависимости от R.

Возможность наблюдения этого специфически квантового эффекта в области температур, где металл находится в жидком состоянии, обусловлена, прежде всего, большим расстоянием между вырожденными уровнями в сферических частицах, достигающим $\mu / k_F R$, где μ и k_F — энергия и импульс Ферми. При $\mu \sim 10$ эВ, $k_F R \sim 10$ это расстояние составляет $10^3 - 10^4$ К. Ситуация становится еще более благоприятной, если учесть, что малые металлические капли можно переохладить на ~30% по сравнению с температурой кристаллизации [234].

Тот факт, что поверхностную энергию сферической частицы нельзя считать пропорциональной площади поверхности, находит свое отражение в размерных осцилляциях энергии Ферми. Их исследование представляет и самостоятельный интерес, поскольку они существенно отличаются от размерных осцилляции μ в пленках, описанных в [138], своей квазистохастичностью. Она обусловлена тем, что электронная энергия зависит не от одного, а от пары квантовых чисел *n* и *l*. Анализ порядка квантовых уровней в сферической яме свидетельствует об отсутствии очевидной закономерности, по которой изменяются *n* и *l* по мере роста энергии \mathfrak{E}_{nl} при малых ее значениях [19]. То же самое остается в силе и при больших ее значениях. Рольдвух независимых параметров в возникновении квазихаотического поведения подтверждается и известным фактом, что такое поведение обнаруживает сумма двух периодических функций с несоизмеримыми периодами.

Расчет проводится для свободных электронов в бесконечно глубокой потенциальной яме, когда $k = \rho_{ln} / R$, где ρ_{ln} — это *n*-й корень функции Бесселя $J_{l+(\frac{1}{2})}(x)$. Пользуясь выражением для ρ_{ln} при l >> 1, получаем

$$\rho_{ln} \approx \pi n + (\pi l/2) \qquad (n \gg l), \tag{3.1}$$

$$\rho_{ln} \approx l \left\{ 1 + 2^{-1/3} (3\pi n / 2l)^{2/3} \right\} \quad (n << l).$$

Осцилляции μ следуют из независимости ρ_{ln} от R. Действительно, с ростом R значение $\rho_{l_F n_F}$, соответствующее μ , при T=0 остается неизменным при изменении радиуса на $\delta R = l_F (l_F + 1)/2\pi \nu R^2$, где ν — электронная плотность. Поэтому $\mu = \rho_{l_F n_F}/2mR^2$ в этом интервале δR уменьшается на величину $\delta \mu \sim \mu \delta R / R \sim \mu (k_F R)^{-3}$.

С дальнейшим ростом *R* уровень Ферми скачком возрастает, поскольку начинает заполняться более высокий энергетический уровень. Согласно (3.1) преимущественно заполняются состояния с n < l, и потому значение l_F , соответствующее μ , имеет порядок $k_F R$. Наибольшая величина скачка μ_F достигается, когда после уровня (l_F , 1) заполняется уровень (l_F +1,1). Этот скачок, будучи порядка $\mu / k_F R$, велик по параметру $k_F R$ по сравнению со скачком μ в пленке.

Ян-теллеровская деформация сферы ε находится из условия минимума суммарной энергии верхнего электронного уровня, на котором находятся электроны, и поверхностной энергии αS , где S — площадь поверхности, α — поверхностное натяжение, определяемое ионами и электронами полностью заполненных внутренних оболочек. Естественно считать, что деформация одноосная и происходит без изменения объема частиц. Тогда главные оси эллипсоида равны $c = R(1 + 2\varepsilon)$ и $a = b = R(1 - \varepsilon)$, а прирост энергий при деформации дается выражением

$$\delta E = \alpha \,\delta S - k(n_0 l_0 m_0) \,(\,\delta S\,)^{1/2}.\tag{3.2}$$

Изменение кинетической энергии электронов при такой деформации приведено в [19]:

$$k(n_0 l_0 m_0) = \frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)} \left[\frac{3m^2}{l(l+1)} - 1\right] \delta_{nt}.$$
(3.3)

Если в верхней оболочке находится 2($2m_0 + 1$) электронов, то из (3.2), (3.3) получается

$$\varepsilon = \frac{5l(l+1)(2m_0+1)\mu}{14\alpha S_0(2l-1)(2l+3)} \left[1 - \frac{m_0(m_0+1)}{l(l+1)} \right].$$
(3.4)

Как видно из (3.4), в случае частично заполненного верхнего уровня $\varepsilon > 0$, т.е. деформация соответствует вытянутому эллипсоиду. При полном заполнении оболочки ε обращается в нуль. Максимум ε достигается при $\tilde{m}_0 \approx l_F /\sqrt{3}$. Согласно (3.3) уровень Ферми при таком \tilde{m}_0 практически не сдвигается, но резко уменьшается его заполнение: электроны переходят с него на более низкие компоненты мультиплета, расщепленного деформацией. Более того, при больших заполнениях ($m_0 > \tilde{m}_0$) деформация вызывает не опускание, а подъем уровня Ферми. Это ни в коей мере не противоречит тому факту, что полная электронная энергия при деформации понижается.

С ростом радиуса деформация (3.4) уменьшается как $\tilde{m}_0/S_0 \sim \frac{1}{R}$. Поэтому она может быть заметной только в малых частицах. При $\alpha = 60$ эрг/см² (как у жидкого Cs), R = 50Å, $\mu = 5$ эВ, $\nu = 10^{22}$ см⁻³ может достигать 10%. Одноосная деформация отражается на многих свойствах частиц. В частности, она согласно (3.4) приводит к относительному повышению емкости частиц на 2ε .

Ранее [22] указывалось на возможность эллипсоидальной деформации металлических кластеров, состоящих из небольшого числа атомов, хотя непонятно, в какой мере к ним вообще применимы сферическая или эллипсоидальная модель. Соответствующий расчет проводился по аналогии с расчетом несферических ядер в теории атомного ядра. Использованный в [22] одноэлектронный потенциал включал несколько подгоночных параметров. Ввиду малости *n* и *l* здесь, в отличие от теории 119] можно было установить последовательность уровней с разными *n* и *l*, но зато нельзя было использовать в качестве феноменологического параметра поверхностное натяжение α . Согласно [22] эллипсоиды могут быть как вытянутыми, так и сжатыми. Сходные результаты получены в модели желе [255]. Согласно [22] зллипсоидальность формы должна повышать поляризуемость малых частиц. Еще сильнее она должна проявляться через анизотропию рассеяния света частицами в плазме или жидкости, находящимися во внешнем электрическом поле [19].

Эллиптическая деформация важна для возбуждения в частицах коллективных электродипольных возбуждений типа поверхностных плазмонов, обнаруженных в [139]. В [140] обращено внимание на то, что в эллипсоидальных частицах типа Na возможно специфически квантовое магнитное состояние орбитальной природы того же типа, что и в несферических ядрах. Оно связано с вращением электронов в целом по отношению к оболочке.

3.2. Распределение уровней в частицах с поверхностными или объемными дефектами. Если образец имеет несимметричную форму, то даже в отсутствие дефектов систематика уровней в нем весьма сложна. Еще сложнее ситуация, когда в кристалле имеются объемные или поверхностные дефекты, которые перепутывают всю эту систематику. Однако не всегда требуется знать всю плотность уровней. Для очень многих задач вполне достаточно знания корреляционной функции между соседними уровнями: основным

и первым возбужденным. Если принять, что вероятность $p(\omega)$ расстояния ω между двумя соседними уровнями из-за хаотичности расположения уровней является непрерывной функцией ω и при $\omega \ll \delta \sim \mu/N$ зависит от ω степенным образом, то показатель *n* в законе $p \sim \omega^n$ можно попытаться угадать из некоторых общих соображений (естественно, для определения коэффициента пропорциональности необходим расчет).

Соображения, по которым находится n, уже в течение более чем двух десятилетий, прошедших с опубликования пионерских работ на эту тему [78, 79, 81, 85, 203] переходят из обзора в обзор, и потому вряд ли целесообразно воспроизводить их еще раз (можно порекомендовать, например, читателю превосходной обзор [129]). Однако имеет смысл остановиться на проверке статистических гипотез, принятых в этих работах, путем квантовомеханических расчетов или математического моделирования (по [78] n = 0, по [203] n = 1,2 или 4).

Основной вопрос — в какой степени справедлива гипотеза Кубо [78], согласно которой корреляции в расположении последовательных уровней отсутствуют, или же следует отдать предпочтение теории, в которой существует отталкивание между уровнями. Казалось бы, гипотезу Кубо n = 0 подкрепляют точные квантовомеханические результаты, полученные на одномерной модели частицы, движущейся в случайном потенциале [84]. Точно также распределение Пуассона получено в ансамбле прямоугольных потенциальных ям, внутри каждой из которых движутся электроны [82]. Однако в этой модели переменные разделяются, т.е. и она фактически сводится к одномерной. Адекватность же реальным трехмерным частицам результатов [84, 82] для одномерных случаев отнюдь не самоочевидна. С другой стороны, строго доказано, что для неупорядоченных одномерных систем статистика Дайсона неприменима [282].

На наш взгляд, серьезного внимания заслуживают работы [76, 77, 83], в которых показано, что теория случайных матриц [203], лежащая в основе теории электронных спектров малых частиц [79] верна в пределе очень дефектных поверхностей.

В [83] вводится преобразование координат, превращающее частицу произвольной формы, близкой к сферической, в точную сферу. При таком преобразовании к гамильтониану свободной энергии добавляется член, играющий роль эффективного потенциала. Он учитывается во втором порядке теории возмущений. Отличие формы исходной поверхности от сферической описывается линейной комбинацией сферических гармоник. Ее коэффициенты для ансамбля частиц считаются независимыми случайными переменными. Если поверхность очень грубая (все гармоники входят с близкими весами), распределение энергетических уровней близко к предсказываемому теорией случайных матриц. Однако если поверхность становится более гладкой, т.е. становится доминирующими гармоники низких порядков, то распределение уровней становится резко отличным от дайсоновского.

Те же результаты были получены в [77] аналитически путем анализа

стохастического уравнения движения для случайных матриц, входящих в ортогональный ансамбль. Возможно, однако, что это совпадение свидетельствует лишь об удачности предположений, использованных в [77].

Весьма важной представляется работа [80], в которой вычислена корреляционная функция уровней для частицы с регулярной поверхностью, но с хаотически флуктуирующим потенциалом. Эта корреляционная функция, в отличие от плотности уровней, выражается через свертку запаздывающей и опережающей функций Грина, которая расходится при вычислении путем разложения по степеням потенциала. Использованный в [80] метод суперсимметрии позволяет вычислить корреляционную функцию $p(\omega)$ в предположении $\tau \mu >> 1$, $\delta << \tau^{-1}$, где τ — время свободного пробега электронов. Она оказалась совпадающей с даваемой теорией случайных матриц Дайсона [203, 204]. В частности, корреляционные функции для всех трех ансамблей, фигурирующих в теории Дайсона — ортогонального (n = 1), унитарного (n = 2) и симплектического (n = 4) — оказались универсальными функциями среднего расстояния между уровнями δ , не зависящими от рассеивающего потенциала.

Однако результаты [80] получены на очень частной модели: рассеивающий случайный потенциал считается дельта-коррелированным с нулевым средним значением. В [80] не указаны физические ситуации, описываемые такой математической моделью. По-видимому, предстоит еще доказать, что они существуют. Тем не менее, они свидетельствуют, что теория Дайсона имеет область применимости вопреки мнению об отсутствии таковой, выраженному в [205].

Вместе с тем, результаты [80] свидетельствуют и о неуниверсальности статистики Дайсона: выход за рамки борновского приближения сразу приводит к недайсоновскому виду корреляционных функций, т.е. при сильном рассеянии электронов статистика Дайсона не работает. По-видимому, для ее применимости должны существовать ограничения на интенсивность рассеяния и снизу. Во всяком случае, длина свободной) пробега должна быть меньше размеров образца. Таким образом, пользоваться автоматически статистикой Дайсона в теории малых частиц нельзя: каждый раз нужно доказать, что условия ее применимости для конкретного ансамбля малых частиц выполнены.

Примером микроскопических расчетов, не укладывающихся в статистику Дайсона, служит работа [202]. В ней проведен расчет распределения уровней в малых частицах в пределе слабого рассеяния на поверхностных или объемных дефектах, когда сдвиг уровней, вызванный им, мал по сравнению со средним расстоянием между уровнями. Обращено внимание на весьма важное обстоятельство: если образец имеет несимметричную форму (прямоугольного параллелепипеда с неравными сторонами), то его уровни невырождены даже в отсутствие дефектов. Поэтому проблемы их отталкивания не возникает. Если же размеры двух или более сторон совпадают, то невозмущенные уровни вырождены, и немагнитная примесь вызывает их отталкивание с $p(\omega) \sim \omega$. Однако во всем остальном корреляционная функция уровней отлична от дайсоновской. В частности, она не является универсальной функцией и корреляционная длина
зависит от числа дефектов D и полного числа атомов частицы N по закону $\tilde{U}D^{1/2}N^{-1}$, где \tilde{U} имеет смысл потенциала точечного дефекта, если он слабый, или ширины зоны проводимости, если дефект сильный (например, вакансия). Того же порядка оказывается и ансамблевая ширина невырожденных уровней в образцах несимметричной формы.

Встает вопрос, не связано ли отсутствие отталкивания уровней в образцах несимметричной формы с тем, что в [202] рассматривались образцы в форме параллелепипеда, в которых, несмотря на учет атомного потенциала, в нулевом приближении по концентрации дефектов возможно разделение неременных. Но, в отличие от [82], из-за дефектов и такие системы — истинно трехмерные, т.к. переменные в них уже не разделяются. На самом деле отсутствие отталкивания уровней целиком следует из их невырожденности в идеально совершенных образцах любой несимметричной формы (например, вырождение уровней в сфере снимается ее эллипсоидальной деформацией (3.3)).

Конкретно к исследованию малых металлических частиц статистика Дайсона была приложена в [79]. Считалось, что электроны друг с другом не взаимодействуют, но взаимодействуют с дефектами. При расчете отклика системы на внешнее электромагнитное поле использовался ортогональный, унитарный, или симплектический ансамбль соответственно для рассеяния электронов немагнитными примесями, для рассеяния магнитными примесями и при наличии магнитного поля, или для систем со спин-орбитальным взаимодействием. К сожалению, как указано в [256, 257], в [79] не были приняты во внимание эффекты экранирования при расчете поляризуемости малых частиц. В [256, 257] найдены необходимые поправки к результатам [79].

3.3. Усредненная плотность уровней для длинноволновых электронов. Тот факт, что уровни электронов в частице пространственноквантованы, наиболее ярко проявляется при $T << \delta$ (предел сильного квантования). Но для частиц с числом атомов, превышающим 1000, при комнатных температурах выполняется противоположное неравенство $T >> \delta$. Это отнюдь не означает, что эффекты пространственного квантования вообще исчезают при таких температурах. Действительно, рассмотрим интеграл

$$\overline{f} = \int f(\mathcal{E})g(\mathcal{E}) \, d\mathcal{E} \tag{3.5}$$

от некоторой функции энергии $f(\mathfrak{E})$, медленно меняющейся на интервале δ . Здесь плотность уровней $g(\mathfrak{E})$ есть сингулярная функция энергии, отражающая пространственное квантование уровней:

$$g(\mathfrak{E}) = \sum_{a}^{b} \delta(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_{m}). \tag{3.6}$$

В одномерном случае с использованием (3.5,6) и формулы суммирования Эйлера — Маклорена можно написать следующее выражение для \overline{f} :

$$\overline{f} = \sum_{a}^{b} f(\mathfrak{G}_{m}) = \int_{a}^{b} \mathrm{d}m f(\mathfrak{G}_{m}) + (1/2)(f(\mathfrak{G}_{a}) + f(\mathfrak{G}_{b})).$$
(3.7)

Первый член в правой части (3.7) соответствует непрерывному спектру, а второй дает квантовую поправку к нему. Поскольку он относительно мал, случай $T >> \delta$ можно назвать пределом слабого квантования. Но квантовые поправки играют жизненно важную роль для малых частиц, поскольку с ними связаны поверхностные части соответствующих физических величин.

Можно попытаться ввести некую непрерывную функцию энергии $\tilde{g}(\mathfrak{G})$, которая дает те же самые значения для интегралов от медленно меняющихся функций энергии \mathfrak{G} , что и сингулярная истинная плотность *g*:

$$\overline{f} = \int f(\mathfrak{G}) \widetilde{g}(\mathfrak{G}) \, \mathrm{d}\mathfrak{G} \,. \tag{3.8}$$

Такая функция $\tilde{g}(\mathfrak{G})$, называемая сглаженной плотностью уровней, получается усреднением $g(\mathfrak{G})$ по интервалам $\Delta \mathfrak{G}$, таким, что $T >> \Delta \mathfrak{G} >> \delta$. Она может быть использована для вычисления таких интегральных величин, как энергия Ферми, даже при T = 0 из-за неравенства $\mu \gg \Delta \mathfrak{E} >> \delta$.

По существу, усреднение $g(\mathfrak{E})$ по энергиям эквивалентно квазиклассическому подходу: для его реализации необходимо, чтобы длина волны $\lambda(\mathfrak{E})$ квазичастицы с энергией \mathfrak{E} была мала по сравнению с наименьшим размером образца L. Естественно, для наиболее низко лежащих уровней условие квазиклассичности не выполняется, и ввести усредненную плотность состояний не удается.

Математическое обоснование процедуры усреднения плотности уровней по энергии дано Вейлем [109]. Вейль, чтобы не иметь дело с флуктуациями $g(\mathfrak{E})$ бесконечно большой амплитуды, вместо $g(\mathfrak{E})$ рассмотрел ее первообразную $G(\mathfrak{E})$, т.е. число состояний с энергиями меньше \mathfrak{E} . С ростом \mathfrak{E} она изменяется скачками, но ее флуктуации вокруг сглаженной кривой конечны. Согласно [109] суммирование ступенчатых функций при вычислении $G(\mathfrak{E})$, если объем Vстремится к бесконечности, дает хорошо известную непрерывную асимптотику $G(\mathfrak{E}) \sim V \mathfrak{E}^{3/2}$ (закон дисперсии считается простым квадратичным, т.е. $\lambda \sim \mathfrak{E}^{-1/2}$).

Можно ожидать [25], что этот член — ведущий в асимптотическом разложениисглаженной $\tilde{G}(\mathfrak{E})$ по $\lambda / L \sim \mathfrak{E}^{1/2}$. Однако такое разложение имеет смысл лишь для членов ~ $\mathfrak{E}^{1/2}$, т.е. следующий член был бы ~1, т.е. сравним со скачком несглаженной $G(\mathfrak{E})$, на который эта функция изменяет каждый раз свое значение при росте \mathfrak{E} . Более того, из-за вырожденности уровней в некоторых случаях **скачки** $G(\mathfrak{E})$ оказываются еще больше. Например, для сферы вырожденным уровням с орбитальным моментом *l* соответствует скачок $G(\mathfrak{E})$ на (2*l*+1). Типичное значение *l* при энергии \mathfrak{E} имеет порядок L/λ , т.е. ~ $\mathfrak{E}^{1/2}$. Из-за таких больших флуктуаций в величине $G(\mathfrak{E})$ разложение аппроксимирующей ее $\widetilde{G}(\mathfrak{E})$ в случае сферы возможно лишь до членов ~ \mathfrak{E} включительно. Соответственно, в случае сферы $\widetilde{g}(\mathfrak{E})$ можно разложить только до члена, не зависящего от энергии, а в случае других геометрических форм—до членов ~ $1/\mathfrak{E}^{1/2}$ [5]⁽⁴⁺⁾. Очевидно, ведущий член в разложении \tilde{g} (\mathfrak{E}), будучи пропорционален объему, не зависит от формы образца и потому носит универсальный характер. Следующий член представляет собой поверхностную поправку к нему. Впервые он был получен в [109] для граничных условий Дирихле и Неймана.

Следует указать, что приведенные выше соображения основаны на квадратичном законе дисперсии. Учет зонной структуры энергетического спектра показывает, что при некоторых энергиях разложение $\tilde{g}(\delta)$ по λ/L невозможно вообще [27]. Это связано с тем, что при таких значениях энергии плотность уровней массивного образца g_0 обнаруживает особенности Ван-Хова ($dg_0/d\delta$ имеет разрыв или расходится). Наличие таких особенностей — одно из фундаментальных свойств зонного спектра. Тем не менее, согласно [27], область энергий, в которой проявляются особенности Ван-Хова, по крайней мере, для определенных типов зонного спектра очень узка, и потому разложение $\tilde{g}(\delta)$ оказывается возможным.

Начатое Вейлем [109] исследование плотности уровней при квадратичном законе дисперсии было продолжено в [110—112] и фактически завершено в [25]. В работе Блоха и Бальяна [25] удалось получить плотность уровней для волнового уравнения

$$\Delta \psi + k^2 \psi = 0, \quad k^2 = 2m^{\ell}$$
(3.9)

при произвольном линейном граничном условии

$$\frac{\partial \psi}{\partial n} + \varkappa \left(\rho \right) \psi = 0 \tag{3.10}$$

на произвольной достаточно гладкой поверхности ($\partial \psi / \partial n$ — производная по нормали, ρ — координата точки на ней). Условием гладкости поверхности является неравенство $\lambda << R_m$, где R_m — ее наименьший радиус кривизны на границе.

При *и* > 0 параметр *и* имеет простой физический смысл: это обратная длина затухания электронной волновой функции вне потенциальной ямы, каковой является для электрона металлическая частица. Отсюда ясно, что в общем случае ж зависит от энергии электрона. Случай ж → ∞ соответствует бесконечно глубокой потенциальной яме. Возможна и более сложная ситуация, когда, хотя электрон по-прежнему не может выйти из частицы, его потенциальная энергия на поверхности частицы ниже, чем в объеме. В этом случае возможны отрицательные значения **ж**. При **ж** < 0кроме осциллирующих решений возможны еще решения, экспоненциально затухающие в глубь объема по мере удаления от поверхности. Такие решения моделируют поверхностную энергетическую зону, дно которой лежит на x^2 ниже дна объемной энергетической зоны, соответствующей осциллирующим решениям. При малых положительных значениях х значения осциллирующей волновой функции вблизи поверхности близки к максимальному. Тогда плотность частиц вблизи поверхности выше, чем ее среднее значение в объеме, что принято называть поверхностным резонансом (иногда говорят еще о квазиповерхностных уровнях).

Плотность уровней в [25] находится по функции Грина для задачи (3.9,10), которая представляется в виде суммы функции Грина в бесконечном пространстве G_0 и поправки к ней G_1 , обеспечивающей выполнение нужных граничных условий на поверхности. Для G_1 получается интегральное уравнение, решаемое разложением по λ/L . Сглаживание $g(\mathcal{E})$ по энергиям производится при помощи лоренцовской функции. Конечный результат [25] для энергий выше дна объемной зоны дается выражением (спиновое вырождение для электрона не учитывается):

$$\widetilde{g}(k^{2}) = \frac{1}{4\pi^{2}} \left[Vk + \int_{S} d\rho(\frac{\pi}{4} - a) + \frac{1}{2k} \int_{S} (\frac{1}{3} + \cos^{2}a - a \operatorname{ctg} a) \left(\frac{1}{R_{1}} + \frac{1}{R_{2}} \right) \right] = g_{0} + g_{1} + g_{2}.$$

$$a = \operatorname{arctg}_{k}^{\underline{\varkappa}}, \quad \mathcal{E} > 0,$$
(3.11)

где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности *S*, по которой производится интеграция в последнем члене.

Очевидно, первый член g_0 в (3.11) дает объемный вклад в плотность состояний, а второй g_1 представляет поверхностную поправку к нему. Существенно, что при x = const величина поверхностной поправки не зависит от формы кристалла и целиком определяется суммарной площадью его поверхности *S*. Что же касается третьего члена g_2 , то он существенно зависит от формы кристалла. В частности, он несколько изменяет свою структуру, когда поверхность тела ребристая. Так, для параллелепипеда состоронами \mathcal{X}_1 , \mathcal{X}_2 , \mathcal{X}_3 в случае граничных условий Дирихле он дается выражением [25]

$$\Delta g = \frac{1}{8\pi k} (\mathcal{Z}_1 + \mathcal{Z}_2 + \mathcal{Z}_3). \tag{3.12}$$

При наличии поверхностной зоны плотность уровней отлична от нуля и при $\delta < 0$:

$$\widetilde{g}(k^{2}) = \frac{1}{4\pi} \left\{ \int_{S} d\rho \theta_{-}((-k^{2})^{1/2} + x) + \frac{1}{2} \int_{S} d\rho \left(\frac{1}{R_{1}} + \frac{1}{R_{2}} \right) \times \left[\frac{\theta_{-}((-k^{2})^{1/2} + x)}{x} + \delta((-k^{2})^{1/2} + x) \right] \dots \right\},$$
(3.13)

где $\theta_{-}(x) = 1 - \theta(x)$, $\theta(x) = 1$ при $x \ge 0$ и 0 при x < 0.

Очевидно, ведущий член в (3.13) при $\alpha = \text{const}$ пропорционален площади поверхности и не зависит от ее формы.

Следует, однако, иметь в виду, что проведенное выше рассмотрение не учитывает изменение концентрации электронов на поверхности по сравнению с объемом. Избыточный заряд создает электрическое поле, которое не учитывалось в исходном волновом уравнении (3.9). Поэтому реально (3.11) — (3.13) можно использовать только при малых заряжениях поверхности.

Задача о плотности электронных уровней в телах ограниченных размеров, если закон дисперсии квадратичный, очень близка к задаче о плотности уровней акустических фононов, если их закон дисперсии линеен. Последняя рассматривалась в [113—117], но рассмотрение там менее строгое, чем в [25].

Основное отличие задачи о фононах состоит в том, что нужно рассматривать три различные фононные моды, перемешанные друг с другом благодаря наличию поверхности. Если не учитывать различия между поперечными и продольной модами, как это сделано, например, в [113—115], то выражение для плотности фононных уровней $\tilde{g}_{ph}(\omega)$ с точностью до постоянной совпадает с плотностью электронных уровней $\tilde{g}(k^2)$, деленной на k. Именно такой результат, соответствующий (3.11), (3.12), был получен в [113] для параллелепипеда (там выписан еще и член более высокого порядка по R, но, как уже обсуждалось в предыдущем пункте, это уже превышение точности асимптотического разложения g). Принятым в [113] значениям параметра \varkappa , равным нулю или ∞ , соответствуют свободные колебания поверхности частицы или колебания частицы с фиксированными положениями поверхностных атомов.

В [116] было указано, что с учетом различия продольных и поперечных мод разложение фононной плотности состояний при свободной поверхности должно иметь структуру

$$g_{\rm ph}(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2}c_3^{-3} + \frac{S\omega}{8\pi}c_2^{-2} + \frac{\omega}{4\pi}c_1^{-1}, \qquad (3.14)$$

где $c_n - эффективная скорость звука$ *n* $-порядка. В ведущем члене поперечные и продольные колебания не смешиваются друг с другом, и потому <math>c_3^{-3} = 2c_t^{-3} + c_l^{-3}$, где c_t и c_l — скорости поперечных и продольных колебаний соответственно. Однако, чтобы найти следующие коэффициенты, необходимо решить микроскопические уравнения движения для атомов кристалла.

3.4. Плотность уровней и особенности термодинамических величин при учете зонной структуры спектра. Длинноволновое приближение, изложенное в предыдущем пункте, достаточно при небольших концентрациях электронов или при низких температурах, когда возбуждены только низкочастотные фононы или магюны. Чтобы отказаться ох этих ограничений, необходимо знать, как влияет ограниченность кристалла и на коротковолновую часть спектра. Ясно, что экстраполяция длинноволновой асимптотики в коротковолновую область может привести к ошибкам не только количественным, но и качественным.

Во-первых, как уже указывалось, при такой экстраполяции теряются особенности Ван-Хова и другие особенности, непосредственно проявляющиеся в термодинамике электронов. Во-вторых, невозможно установить существование поверхностных фононных и магнонных зон, лежащих выше объемных. В-третьих, из длинноволновой асимптотики (3.11) можно было бы сделать неправильный вывод, что плотность уровней в кристалле ограниченных размеров в расчете на атом в зависимости от граничных условий всегда выше или всегда ниже, чем в кристалле бесконечных размеров. Следовательно, то же самое должно относиться и к полному числу уровней на атом. Между тем, это заведомо не так: в однозонном приближении полное число состояний (для электронов без учета спина) равно числу атомов. Поэтому, например, понижение плотности уровней в длинноволновой части спектра должно компенсироваться ее повышением в коротковолновой части спектра, чего экстраполяцией (3.11) получить невозможно.

Наконец, корректное описание коротковолновой части спектра позволяет учесть его анизотропию, существующую даже в кристаллах самой высокой симметрии (при квадратичном законе дисперсии, как в (3.9), она исчезает).

Общее выражение для плотности уровней ограниченного кристалла при произвольном законе дисперсии было получено впервые в [26]. В предположении, что кристалл является бесконечно глубокой потенциальной ямой для электрона проводимости, плотности уровней удалось выразить через контурный интеграл от обратной скорости. Однако реально этот интеграл удается вычислить лишь при квадратичном законе дисперсии, т.е. вблизи экстремума или седловой точки спектра. Кроме того, методика [26] не дает возможности указать малый параметр теории. Поэтому полученные в [26] результаты неправомерно использовались для вычисления особенностей термодинамических величин в тех случаях, когда поверхность Ферми проходит через особенность Ван-Хова. Там поверхностная часть плотности уровней g_s обнаруживает логарифмическую особенность, т.е. неравенство $g_s \ll g_{\nu}$, при котором на самом деле работает методика [26], оказывается обращенным в противоположную сторону. При простом же квадратичном законе дисперсии результаты [26], как и должно быть, совпадают в первом порядке по $\lambda/L c$ (3.11) при $\varkappa \rightarrow \infty$.

В [27, 28] была развита методика, позволяющая реально получить выражение для плотности уровней при простом косинусоидальном законе дисперсии с учетом отличия энергетических параметров на поверхности от объемных, например для электронов с гамильтонианом:

$$H = B \sum_{g, \vec{\Delta}} a_g^* a_{g+\vec{\Delta}} + 2Bv \sum a_s^* a_s; \qquad (3.15)$$

здесь a_{g}^{*} , a_{g} — операторы рождения и уничтожения электрона на атоме с номером g, $\vec{\Delta}$ — вектор, соединяющий ближайших соседей, *s* — номер атома на поверхности (спиновый индекс опущен). Методика расчета основана на использовании интегрального представлениядля δ -функции. Если поверхностных зон в спектре нет, то

$$g(E) = 2\sum_{\mathbf{q}} \delta(\mathfrak{G} - \mathfrak{G}(\mathbf{q})) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt l^{i \mathfrak{G} t} \sum_{\mathbf{q}} \exp(-i \mathfrak{G}(\mathbf{q})t), \qquad (3.16)$$

$$\mathfrak{G}(\mathbf{q}) = 2B(\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a).$$

Дозволенные значения импульсов q_i определяются граничными условиями на поверхности. Суммирование по ним в (3.16) производится при помощи формулы Эйлера-Маклорена (3.7) в предположении малости второго члена (3.7) по сравнению с интегральным. Такой подход позволяет сразу выделить объемный g_0 и поверхностный g_1 вклады в плотность уровней. Первый из них (рис.7) совпадает с известным результатом [118].



Рис. 7. Объемная плотность уровней при простом косинусоидальном законе дисперсии

Представить его аналитически не удается, но из рис. 7 видно наличие особенностей Ван-Хова в точках $\varepsilon = \pm 1$. Второй же в некоторых случая (v = -0, |v| = 0,5) удается выразить аналитически как комбинации полных эллиптических интегралов вида

$$K\left(\left[1-\frac{\left(\varepsilon\pm1\right)^2}{4}\right]^{1/2}\right)$$
или $K\left(\left(\frac{9-\varepsilon^2}{8}\right)^{\pm1/2}\right), \ \varepsilon=\frac{E}{2B}$. (3.18)

Если кристалл огранен плоскостями (100) или (110), как видно из (3.18) и рис. 8 *а,б*, на которых изображена *g* для v = 0 иv = -0,5при огранках кристалла плоскостями (001), поверхностная часть плотности уровней логарифмически расходится по модулю в точках $\varepsilon = \pm 1$. При этом $g_1(\varepsilon)$ принимает отрицательные значения, что бессмысленно, так как иполная $g(\varepsilon)$ становится отрицательной. Это означает, что на самом деле при $\varepsilon = \pm 1$ нельзя разделить объемную и поверхностную части $g(\varepsilon)$.

При |v| > 0,5 в спектре появляется поверхностная зона (рис. 8,*в*). Она проявляется не только в отличной от нуля плотности состояний вне объемной зоны ($\varepsilon > 3$), но и в скачке плотности состоянии внутри объемной зоны (на рис. 8 для v = -2 при $\varepsilon \approx 0,125$). Скачки вблизи экстремумов поверхностной зоны обусловлены тем, что плотность уровней остается там конечной. Из-за суперпозиции объемной и поверхностной зон плотность уровней как функция ε обнаруживает максимум внутри объемной зоны.

Если кристалл огранен поверхностями (110), то, как видно из рис. 8,*a* и (3.18), хотя поверхностная плотность уровней иная, чем с огранкой (100), но особенности Ван-Хова по-прежнему соответствуют $\varepsilon = \pm 1$.

Можно исследовать также системы с гамильтонианом, в котором, в отличие от (3.15), поверхность возмущает недиагональный матричный элемент, связывающий атом на поверхности с атомом из следующего за ней слоем. Если величина возмущенного элемента $B' = B\beta$ такова, что $\beta^2 \ge 2$, в спектре одновременно появляются две поверхностные зоны, ниже и выше объемной (рис. 8,*г*).

Описанные здесь особенности $\tilde{g}(\mathfrak{G})$ находят непосредственное отражение в наблюдаемых величинах, поскольку через $\tilde{g}(\mathfrak{G})$ выражаются электронная теплоемкость $C_{\mathrm{e}} = \pi^2 T \tilde{g}(\mu)/3$ и парамагнитная восприимчивость $\chi = \tilde{g}(\mu)$ (магне-



Рис. 8. Поверхностные плотности уровней g_1 при простом косинусоидальном законе дисперсии, $2D^2/a^2$ — число поверхностных атомов [28]. a — Огранка (100) или (110), v = 0.6 — Огранка (100), v = -0.5.6 — Огранка (100), v = -2.6 — Огранка (100), $\beta = 2$.

тон Бора положен равным 1). Знакопеременность поверхностного вклада в χ , очевидная из рис. 8, может быть интерпретирована в терминах специфических поверхностных парамагнетизма или диамагнетизма. Внешними воздействиями (адсорбцией, внешним электрическим полем) можно добиться того, чтобы уровень Ферми пересек одну из особенностей плотности уровней, чувствительную к граничным условиям, например, экстремум поверхностной зоны внутри объемной зоны. Тогда вместе со скачком $\tilde{g}(\mu)$ должны обнаружить аналогичные скачки C_e и χ .

3.5. Энергия Ферми и поверхностная энергия электронов. Полученные в п. 3.3 и 3.4 результаты позволяют вычислить энергию Ферми и

$$\mu_{0} = (3\pi^{2}n)^{2/3} \frac{1}{2m}, \quad \mu_{1} \equiv \frac{S\zeta}{3V}, \qquad (3.19)$$

$$\zeta = 3 \left\{ k_{\rm F}^{-1} \left[\left(\mu_{0} + \frac{x^{2}}{2m} \right) \arctan \frac{k_{\rm F}}{x} - \frac{x}{k_{\rm F}} \mu_{0} \right] - \frac{\pi}{4} \frac{\mu_{0}}{k_{\rm F}} \right\} - \frac{3\pi x^{2}}{2mk_{\rm F}} \theta(-x),$$

где n — концентрация электронов. При $\varkappa >> 1$ уровень Ферми согласно (3.19) при уменьшении размеров частицы поднимается вверх, что обусловлено квантованием электронных уровней, заставляющим их сдвигаться выше. При $\varkappa << 1$ уровень Ферми опускается. Это вызвано поверхностным резонансом, из-за которого возрастает плотность уровней вблизи дна зоны, и электроны "сваливаются" на эти низколежащие уровни.

Величина μ_1 меняет знак при $\varkappa_c \sim k_F$. Очевидно, при $\varkappa > \varkappa_c$ поверхность заряжена положительно, а при $\varkappa < \varkappa_c$ — отрицательно, т.е. μ_1 линеен по ее заряду.

В пределах $\varkappa \to \infty$ и $\varkappa \to 0$ поверхностные поправки $\mu_1 \kappa \mu_0$ равны друг другу по величине и противоположны по знаку. Очевидно, $\mu_1 \sim \mu_0 / k_F R$. Для сферической частицы радиуса 50 Å при $\varkappa \to \infty$ поверхностная поправка μ_1 в соответствии с численными данными, приведенными в [44], составляет соответственно у белого олова 0,29 эВ, у Аg и Au 0,22 эВ и у Al 0,31 эВ, т.е. эффект весьма значителен.

Поверхностный сдвиг μ_1 энергии Ферми μ в случае косинусоидального закона дисперсии находится численным интегрированием плотности уровней, представленной на рис. 8. Как видно из рис. 9, энергия Ферми зависит от огранки кристалла. При v = 0 по мере роста заполнения зоны проводимости величина μ_1 ,



Рис. 9. Поверхностный вклад μ_1 в энергию Ферми при огранках (100) или (110) и v = 0 и при огранке (100) и v = 0,5 в зависимости от заполнения зоны проводимости [28]

пройдя через максимум, затем меняет знак и проходит через минимум. В приближении свободных электронов существенно, что зонный эффект зависимости **знака** μ_1 от заполнения зоны теряется.

Изменение знака μ_1 с заполнением зоны имеет простой физический смысл. При малых заполнениях носителями заряда являются электроны проводимости, при больших — дырки. Энергии Ферми обоих типов носителей из-за размерного квантования сдвигаются вверх. Но знак химического потенциала дырок противоположен по знаку электронам. Поэтому электронная энергия Ферми при больших заполнениях сдвигается вниз. При v = -0,5поверхностный потенциал по-разному действует на электроны и дырки, и изменения знака μ_1 с заполнением зоны не происходит.

Интегрирование μ_1 по числу электронов N дает поверхностную часть \mathfrak{E}_1 электронной энергии. С учетом (3.19) получается [23,72]

$$\begin{split} \delta_{1} &= \alpha_{\rm e} S , \qquad (3.20) \\ \alpha_{\rm e} &= -(3n/2mk_{\rm F}) \left\{ \left[(k_{\rm F}^{2}/4) + (\varkappa^{2}/2) + (\varkappa^{4}/4k_{\rm F}^{2}) \right] \arctan(k_{\rm F}/\varkappa) - (5\kappa_{\rm F}/12) - (\varkappa^{3}/4k_{\rm F}) - \pi k_{\rm F}^{2}/16 \right\}; \\ k_{\rm F} &= (2m\mu_{0})^{1/2}. \end{split}$$

Как следует из (3.20), электронное поверхностное натяжение $\alpha_{\rm e}$ положительно при $\varkappa \rightarrow \infty$, но отрицательно при $\varkappa \rightarrow 0$. Последнее не обязательно означает отрицательность полного α и нестабильность системы, поскольку α может оказаться положительным из-за решеточного вклада. В [72] найдены также поправки порядка $1/R_{\rm r} \kappa \alpha_{\rm e}$.

Не только пространственное квантование, но и кулоновские эффекты влияют на пространственную зависимость энергии Ферми нейтральных частиц. Это вызвано неоднородностью распределения электронной плотности в них. Например, при $\varkappa \rightarrow \infty$ электронная плотность обращается в нуль на поверхности, и положительный заряд ионов остается там нескомпенсированным. Поэтому там возникает двойной электрический слой с размерно-зависящими параметрами.

Следует указать, что вопрос об определении понятия энергии Ферми в малой частице достаточно нетривиален. Обычное ее определение как производной от энергии вырожденного электронного газа \mathfrak{E} по числу N электронов в нем, строго говоря, имеет лишь математический, но не физический смысл, поскольку бесконечно малое изменение числа электронов невозможно. Изменение же этого числа на конечную величину, т.е. 1, приводит к заряжению частиц. В отличие от массивного образца, плотность заряда в однократно ионизированной частице не является асимптотически малой величиной. Соответственно, энергия электрического поля, создаваемого ионизированной частицей, в общем случае отнюдь не мала по сравнению с другими характерными энергиями. Между тем, по своему смыслу энергия Ферми является характеристикой электронейтральной частицы. Поэтому приопределении μ следует исключить вклад в него электрического поля ионизированной частицы, что достигается равенст-

$$\mu = \mathscr{E}(N) - \mathscr{E}(N-1) + (e^2/2C\varepsilon_0) \approx \mathscr{E}(N | \mathscr{E}_{\delta N \to 0}), \qquad (3.21)$$

где C — емкость частицы, ε_0 — диэлектрическая проницаемость окружающей среды. Остающаяся кулоновская часть μ_C размерной зависимости в (3.21) всецело обусловлена неоднородностью распределения заряда внутри электронейтральной частицы.

Чтобы найти размерную зависимость параметров двойного слоя, в [200] была решена соответствующая задача для тонких пленок, у которых $C \rightarrow \infty$, и вклад кулоновских эффектов связан только с неоднородностью заряда. Там было учтено пространственное квантование электронов в самосогласованном поле остальных электронов. Это решение удалось провести при значениях параметров, типичных для вырожденных полупроводников, так что полученные в [200] количественное результаты для металлов не годятся. Тем не менее, они помогают качественно понять влияние кулоновского взаимодействия на поверхностную энергию электронов и их энергию Ферми.

Игра малых параметров задачи приводит к тому, что и при $\alpha = 0$, и при х → ∞ кулоновские эффекты вдвое понижают размерно зависящую часть уровня Ферми по сравнению с моделью свободных электронов (формула (3.19)). Однако нет никаких гарантий того, что при условиях, типичных для металлов, роль кулоновских эффектов не будет очень малой: члены высших порядков свидетельствуют от уменьшении роли этих эффектов с ростом электронной плотности. Во всяком случае, ясно, что модель свободных электронов дает разумную оценку для размерно-зависящей части энергии Ферми и электронного поверхностного натяжения. Следует отметить, что модель свободных электронов с ≈ → ∞ в (3.10) использована и в [33] для расчета расклинивающего давления в жидкометаллических пленках. Чтобы сделать электронную плотность уровней непрерывной, считалось, что уровни имеют конечную ширину у. Однако в пределе $\gamma \to 0$ выражение для нее в [33] отличается от надежно установленного результата (3.11) лишним слагаемым и потому ошибочно. С другой стороны, как следует из элементарной теории возмущений, возмущающий потенциал может изменить систематику уровней дискретного спектра, но превратить дискретный спектр в непрерывный он не может. Поэтому результаты [33] не могут вызвать доверия. Другие критические замечания по поводу [33] высказаны в [34], где рассмотрена та же проблема.

Естественно, изложенная выше методика расчета μ и δ_1 , не учитывающая ряда факторов (например электрон-электронного взаимодействия) не претендует на количественное согласие с экспериментом для конкретных материалов. Ее цель — выяснить основные закономерности и дать оценки этих величин. Для их расчета используются и другие методики. В частности популярен метод функционала плотности [178], позволяющий в предположении однородного распределенного компенсирующего заряда (модель желе) учесть неоднородность электронного газа, вызываемого наличием поверхности, например [145, 165, 29—31]. (Использовался также еще более простой метод Томаса—Ферми [37].) Однако эта методика, хотя в ней и учитывается электрон-электронное взаимодействие, страдает рядом недостатков. Из них, по-видимому, наименьший — то, что эта методика позволяет получить результаты лишь в численном виде, что затрудняет установление качественных закономерностей. Далее, неоднородность электронного газа учитывается лишь градиентным членом, предполагающим ее малость. Вблизи поверхности она велика, и этим исключается возможность количественно точных результатов. Сильные ограничения накладываются и на граничные условия на поверхности. Во всяком случае, ни в одной из указанных работ не учитывается возможности поверхностных резонансов или зон. Самый же главный недостаток метода функционала плотности — в нем не учитывается пространственное квантование электронных уровней, которое, как было показано выше, играет принципиальную роль в размерной зависимости электронной энергии. Сходные недостатки присущи и методу псевдопотенциала, использованному в [32].

3.6. Модель свободных электронов для частицы с варьируемым объемом и общие термодинамические соотношения. Модель свободных электронов в металлической частице может быть модифицирована таким образом, что ее можно будет использовать для микроскопического подтверждения термодинамических результатов раздела 2.3. Для этой цели достаточно рассматривать частицу как деформируемую, и ее объем должен быть найден из условия минимума энергии. Такая модель может соответствовать и твердой, и жидкой частице. Ее ионный остов может быть учтен неявным образом: будет считаться, что он обеспечивает стабильность системы по отношению к ее бесконечно большому расширению, понижающему электронную энергию. Разумеется, ионный остов вносит вклад и в поверхностную энергию. Сохранение числа электронови, следовательно, числа атомов в ней соответствует ситуации в разделе 2.3.

Во-первых, (3.20) подтверждает справедливость основного термодинамического соотношения (2.12), согласно которому поверхностное натяжение aзависит от плотности электронов, т.е. атомов. Качественно это утверждение остается в силе, если принять во внимание и вклад ионного остова в поверхностное натяжение. Таким образом, поверхностное натяжение остается постоянным в случае частицы с фиксированным числом атомов, если только меняется ее форма (т.е. *S*), а не плотность. Но если число атомов в частице переменно, как в случае равновесия между частицей и ее паром, тогда поверхностное натяжение может быть постоянным и при неизменной форме частицы, если только изменение ее размера происходит при неизменной плотности.

Дальнейшие выводы можно сделать, допустив, что ионный вклад в α и $d\alpha/dn$ мал по сравнению с электронным. Будет рассматриваться только случай бесконечно глубокой потенциальной ямы для электронов ($\alpha \rightarrow \infty$). Тогда согласно (3.20) поверхностное натяжение

$$\alpha = \mu_0 k_{\rm F}^2 / 16 \,\pi \tag{3.22}$$

пропорционально $n^{4/3}$, т.е. абсолютное значение внутреннего давления в частице p_c (2.16) равно давлению Лапласа, но их знаки противоположны. В этом случае частица должна растягиваться, а не сжиматься поверхностными силами, что часто наблюдается на опыте (см. раздел 1.4).

Ранее обсуждалась возможность растяжения частицы из-за отрицательности поверхностного напряжения в кристаллах (см. раздел 2.2). Здесь причина растяжения совсем иная. Электроны проводимости, которые вызывают здесь растяжение, образуют электронный газ, а не кристалл, независимо от того, находится ли частица в жидком или твердом состоянии. Поэтому "кристаллический" механизм раздела 2.2 здесь не работает, но электронный механизм, обсужденный выше, остается в силе.

Наконец, можно подтвердить справедливость выражения (2.18) для химического потенциала. Учитывая растяжение частицы электронами, создающими отрицательное давление p_c , следует заключить, что поверхностная часть $\tilde{\mu}_1$ энергии Ферми для деформируемой частицы дается суммой двух членов. Первый из них есть соответствующее выражение μ_1 (3.19) для абсолютно жесткой частицы при $\varkappa \rightarrow \infty$ (см. (3.22)):

$$\mu_1 = 3\pi\mu_0 / 4k_{\rm F}R = \frac{4\alpha}{n\,R}.\tag{3.23}$$

Второй есть разность между $\mu_0(p_c)$ и $\mu_0(0)$. Так как в соответствии со сказанным выше здесь $p_c = -p_L$, для энергии Ферми получается

$$\mu = \mu_0(p_c) + \mu_1(p_c) \approx \mu_0(0) + \tilde{\mu}_1,$$

$$\tilde{\mu}_1 \approx \mu_1(0) + (\partial \mu_0 / \partial p) p_c = -(p_L / n) + \mu_1.$$
(3.24)

Из (3.23,24) следует, что

$$\mu = \mu_0(p_{\rm I}). \tag{3.25}$$

Таким образом, хотя частица растягивается, ее химический потенциал ведет себя так, как будто частица сжата давлением Лапласа. Если вклад ионного остова в α значителен, т.е. микроскопическая модель двухкомпонентна, сравнение с результатом (2.18), полученным для однокомпонентной системы, невозможно.

Другой механизм размерной зависимости энергии Ферми в деформируемых частицах связан с поверхностной релаксацией [36].

4. Физические эффекты в малых частицах

4.1. Работа выхода и кулоновский взрыв. Кроме размерного квантования, обсужденного в предыдущей главе, специфика малых частиц определяется еще и кулоновскими эффектами при переносе заряда с них или через них. Если для массивных тел появление на них лишнего электрона практически

не отражается на их электростатической энергии, у малых частиц лишний электрон вызывает ее изменение на величину $\sim e^2/R$, которая в нормальных условиях велика по сравнению с *T*. В ряде случаев кулоновские эффекты проявляются одновременно с эффектами пространственного квантования, а иногда первые и возникают вследствие вторых.

В этом разделе будет обсуждена размерная зависимость работы выхода Ф из малых частиц. Она определяется одновременно и кулоновским взаимодействием, и пространственным квантованием, причем оба эти фактора приводят к функционально одинаковой зависимости.

Будем следовать определению работы выхода Ф, данному в [258]:

$$\Phi = \Delta \delta / \Delta N = \delta (N-1) - \delta (N). \tag{4.1}$$

Из (4.1) и (3.21) тогда получается

$$\Phi = -\mu + (e^2/2\varepsilon_0 C), \qquad (4.2)$$

$$\mu = \mu_0 + \mu_1 + \mu_c.$$

Как уже указывалось в разделе 3.5, размерно-зависящие члены $\mu_1 \ \mu \mu_c \ B$ (4.2), соответственно связанные с пространственным квантованием электронных уровней к двойным слоем на поверхности, дают поправки ~ 1/R к размерно-независящему члену μ_0 . Но точно так же зависит от радиуса сферической частицы и второй, "полевой" член в выражении (4.2) для Ф. Он максимален при $\varepsilon_0 = 1$, когда например, при R = 5 нм он составляет 0,13 эВ, т.е. сравним по абсолютной величине с суммой $\mu_1 + \mu_c$ (см. раздел 3.5). Однако в зависимости от граничных условий (3.10) эта сумма может быть любого знака. Соответственно, и размерно-зависящая поправка к Ф может быть любого знака. Тем более это утверждение справедливо при $\varepsilon_0 >> 1$, когда "полевой" член $\sim e^2$ дает в размерную зависимость Ф вклад, пренебрежимо малый по сравнению с μ . Соответственно, знак размерного эффекта для Ф здесь целиком определяется пространственным квантованием.

Исторически получилось так, что на кулоновские эффекты внимание обращено уже давно, а вклад в размерную зависимость Φ от μ большинством исследователей до сих пор игнорируется (по-видимому, впервые о ее существовании в явном виде было сказано в [23]). Но и касательно учета кулоновских эффектов существуют разногласия.

Часть авторов [132—134] связывают их с силами электростатического изображения, хотя эти силы определяют лишь форму потенциального барьера, который преодолевает электрон, уходящий из частицы, а отнюдь не его высоту. Аргументация сторонников этой концепции такова. Энергия ΔE переноса электрона из точки $R_1 = R + \delta$ вблизи заряженной сферы радиуса R на бесконечность слагается из энергии сил изображения и кулоновской энергии

$$\Delta E = \frac{R^3 e^2}{2R_1^2 (R_1^2 - R^2)} - \frac{ze^2}{R_1} \approx \frac{e^2}{4\delta} - \frac{5e^2}{8R} - \frac{ze^2}{R}.$$
(4.3)

Первый член в правой части (4.3) интерпретируется как работа выхода Φ_0

В [135] расчетом методом функционала плотности получено выражение

$$\Phi = A = \Phi_0 \pm \frac{e^2}{2(R+a)},$$
(4.4)

отличающееся от выражения, даваемого электродинамикой, тем, что в знаменатель второго члена выходит микроскопическая величина а, зависящая от плотности материала (знак (+) соответствует работе выхода, (-) — сродству к электрону). Подход [135] представляется более последовательным, чем [132— 134]: работа выхода должна зависеть от высоты барьера, а не от его формы, да и интерпретация δ в (4.3) совершенно произвольная. Впрочем, на практике разница между (4.3) и (4.4) невелика, и ни один из этих подходов не позволяет учесть размерное квантование уровней, ведущее к (4.2). В них не учтена также размерная зависимость двойного слоя в нейтральной частице (п. 3.5). Линейная

зависимость $\Phi(R)$ от 1/R получена и в ряде других работ, в частности, выполненных методом функционала плотности [29—31, 145, 165], но она возникает только за счет кулоновских эффектов, влияние же пространственного квантования в них не может получиться принципиально (см. раздел 3.5). Впервые зависимость работы выхода от размеров частиц была обнаружена на островковых пленках золота путем фотоэмиссионных измерений (рис. 10) [75]. При уменьшении радиуса частиц от 25 донескольких Å работа выхода падает



Рис. 10. Работа выхода из частиц золота в зависимости от их размеров [75]

от 4 до 2 эВ. В [136] на частицах серебра, наоборот, наблюдался рост работы выхода с уменьшением их радиуса по закону $\Phi(R) = 4,37 + (5,4/R(\text{ Å}))$ эВ с $\Phi_0 = 4,3$ эВ. Величина этого сдвига по порядку величины согласуется с (3.19). В [100, 176] Ф растет при убывании $R: \Phi(30 \text{ Å}) = 4,55$ эВ, $\Phi(27 \text{ Å}) = 4,57$ эВ м $\Phi(20 \text{ Å}) = 4,65$ эВ. У массивного образца Φ_0 оказалась равной 4,90 эВ, что связывается с примесями. Увеличение Ф при уменьшении размеров частиц Na наблюдалось в [173]. Тот факт, что Ф может как уменьшаться, так и возрастать при уменьшении размеров частицы, согласуется с (4.2), но не с результатами других теорий, где Ф может только возрастать. Нельзя, однако, исключить, что результаты [75] объясняются переходом частиц Аg из металлического состояния в неметаллическое при уменьшении их размеров (см. раздел 1.1).

Многократная ионизация малых частиц или кластеров может привести к

их распаду на однократно заряженные осколки. Впервые такой кулоновский взрыв кластеров был обнаружен в [158], и там было указано критическое число атомов n_c в кластере, начиная с которого становятся стабильными двукратно заряженные кластеры: $n_c = 30$ для Pb, 20 для (NaI)_n, 52 для Ag. Однако в [159] были обнаружены затем двукратно заряженные кластеры Pb₇²⁺, Pb₉²⁺, Pb₁₁²⁺, Pb₁₃²⁺ с размерами, гораздо ниже критического, а в [160] Ag_n²⁺ с $n \le 19$. Их существование было объяснено цепочечной структурой кластеров. Стабильны также Pb_n³⁺ с n > 45 и Pb_n⁴⁺ с n > 60—70 [159]. В [157] наблюдались совсем малые двукратно заряженные кластеры Ni₃²⁺, Au₃²⁺ и W₃²⁺, хотя Cu₃²⁺ оказались нестабильными. Согласно [177] двух- и трехзарядные кластеры стабильны при гораздо метьших n, чем получалось ранее: для Pb_n²⁺ $n_c = 3$, для Bi_n²⁺ $n_c = 5$, для Ag_n²⁺ и Au_n²⁺ $u_c = 9$, для Au_n³⁺ и Ag_n³⁺ $n_c = 22$, для Bi_n³⁺ $n_c = 38$, для Pb_n³⁺ $n_c = 43$. Эти значения сильно зависят от экспериментальных условий образования кластеров.

В [161—164] был проведен весьма простой расчет стабильности кластеров, использующий их сферическую модель или цепочечную модель. Критерием стабильности служило равенство энергии сцепления поверхностного атома и изменения кулоновской энергии при эмиссии положительного иона. Первая могла быть найдена из экспериментальных данных или расчетом в приближении типа сильной связи, а вторая рассчитывалась с учетом экранированного потенциала. Для кластеров Pb_n^{2+} сферической формы получено критическое значение *n*, равное 30 в согласии с экспериментом [158]. Цепочки Pb_n^{2+} стабильны в интервале от 6 до 13 атомов. Однако для ионов Pb_n^{3+} и Pb_n^{4+} , а также для ионов Ni_n^{2+} получены критические значения **n**, сильно превышающие экспериментальные.

В [165,166] проведен расчет стабильности заряженных кластеров методом функционала плотности. Хотя этот метод неадекватен для расчета поверхностной энергии и работы выхода из-за неучета в нем пространственного квантования, в рассматриваемой задаче он может дать вполне разумные результаты. В [165] считалось, что заряженный кластер при взрыве испускает однократно заряженный ион, а в [166] установлено, что наиболее благоприятный канал для кулсновского взрыва — когда все осколки состоят из нескольких ионов в соответствии с тенденцией иметь в каждом осколке "магическое" число электронов (2; 8; 18 и т.д.). Если это невозможно, то тогда магическое число электронов должно быть в меньшем осколке. Если же и это запрещено, то число электронов в каждом осколке должно быть максимально близким к магическому. О разумности такого подхода свидетельствует тот факт, что именно на этом основании в [167—170] были указаны размеры особо стабильных кластеров Na и K: 8, 20, 40, 58 и 92, хорошо согласующиеся с экспериментом [167, 168] (размеры таких кластеров Мg и Al рассчитаны в [171]). Для кластеров Na_n^{2+} критическое значение *п* должно превышать 100.

В [174] при рассмотрении проблемы кулоновского взрыва принималось во внимание, что заряженная частица под действием электростатических сил ста-

новится эллипсоидальной. Результаты расчетов согласуются с [157].

4.2. В за и м н о е за р я ж е н и е малых частиц. Размерные эффекты кулоновского и квантового происхождения проявляются не только в свойствах отдельных частиц, но и их ансамблей. Если полное термодинамическое равновесие между частицами, достигаемое при их слиянии, достигается значительно медленнее, чем их равновесие по электронам, то возникает специфический кооперативный эффект — взаимное заряжение малых частиц. Оно осуществляется путем перехода электронов с одних частиц на другие через окружающую их среду — посредством квантового туннелирования или обычных процессов электропроводности.

Такой переход, прежде всего, может быть вызван различием энергий Ферми у металлических частиц разных размеров (см. (3.19)) (разброс частиц по размерам на практике неизбежен). Тогда минимум свободной энергии достигается, если электроны из частицы с большим μ переходят на частицу с меньшим μ . При больших числах перешедших электронов можно говорить о выравнивании электрохимических потенциалов частиц. При высоких температурах переход электронов с частицы на частицу может произойти и в результате термической флуктуации, не связанной с различием в энергиях Ферми.

Между частицами, зарядившимися относительно друг друга в результате такого процесса, возникают электростатические силы. Они существенны, если радиус экранирования в среде, где находятся частицы, велик по сравнению с расстоянием между частицами. Такие силы взаимного заряжения не сводятся к обычным кулоновским, так как заряд частиц зависит от расстояния между ними. Однако вплоть до радиуса экранирования они имеют кулоновскую асимптотику. Поэтому на больших расстояниях они намного превышают обычные силы ван-дер-Ваальса с асимптотикой ~ r^{-8} . Действительно, по формуле Казимира [64] последние даются выражением

$$F_{\rm w} = r^{-2} q_{\rm w}^2(r), \quad q_{\rm w}^2 \approx 10\hbar c (R/r)^6. \tag{4.5}$$

При минимальном числе электронов, перешедших с частицы на частицу (заряд каждой частицы равен электронному), и диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0 = 1$ сила F_w (4.5) меньше кулоновской силы, начиная с расстояния, втрое превышающего радиус частиц *R*.

Идея о возможности взаимного заряжения частиц малых размеров из-за выравнивания их электрохимических потенциалов впервые была высказана в [43], но там считалось, что размерная зависимость энергии Ферми электронов вызвана размерной зависимостью давления Лапласа, сжимающего частицы. В принципе, поскольку размерно-зависящая деформация кристаллических частиц определяется поверхностным напряжением, а не натяжением (раздел 2.2), такой механизм мог бы реализоваться только в случае жидких частиц, да и то только при температурах, близких к точке кипения, когда частица находится в термодинамическом равновесии со своим паром (раздел 2.3). Что хуже того, механизм [43] недостаточен для реального перехода электронов с частицы на частицу, так как разность энергии Ферми частиц, обусловленная давлением Лапласа, оказывается для этого слишком мала (см. ниже).

Гораздо более сильная размерная зависимость энергии Ферми обусловлена квантованием электронных орбит, и она совершенно не связана с поверхностными силами, деформирующими частицу. Идея о том, что размерное квантование электронных уровней может привести к появлению сил взаимного заряжения, была высказана в [23]. Там было показано, что если поверхность отталкивает электрон ($x \rightarrow \infty$ в (3.10)), то электроны переходят с меньшей частицы на большую. Если же поверхность притягивает электрон ($x \rightarrow 0$ или x < 0), то направление перехода противоположно.

В основе рассмотрения сил взаимного наряжения лежит термодинамическое выражение для вероятности W того, что на *i*-й частице ансамбля из Mчастиц находится N_i лишних электронов, В пределе, когда расстояния r_{ij} между частицами велики по сравнению с ихрадиусами R_i , она дается выражением (см. (3.21)) [206]

$$W\{N_i\} = Z^{-1} \exp\left(-\frac{F\{N_i\}}{T}\right) \approx Z^{-1} \exp\left[-\frac{1}{T}\sum_i \left(N_i \mu_i + \frac{e^2}{2\varepsilon_0 R_i} N_i^2\right)\right], (4.6)$$
$$Z = \sum_{\{N_i\}} W\{N_i\}.$$

При не слишком высоких температурах, достаточно больших работах выхода электрона из частиц в окружающую среду и не слишком больших ее объемах можно пренебречь выходом электронов из частиц в эту среду. Тогда (4.6) должна быть дополнена условием сохранения числа электронов

$$\sum_{i=1}^{M} N_i = 0.$$
(4.7)

При $T \rightarrow 0$ практически реализуется только тот набор чисел N_i , при котором показатель экспоненты в (4.6) минимален:

$$\pm \left[\left(\mu_i + \frac{e^2 N_i}{\varepsilon_0 R_i} \right) - \left(\mu_j + \frac{e^2 N_j}{\varepsilon_0 R_j} \right) \right] \ge (e^2 / 2\varepsilon_0) (R_i^{-1} + R_j^{-1}).$$
(4.8)

Очевидно, при *N_i* >> 1 формулы (4.8) представляют собой условия равенства друг другу электрохимических потенциалов всех частиц.

Однако при малых N_i такой подход не правомочен. Необходимо учитывать, что при $T \rightarrow 0$ N_i являются не непрерывными, а скачкообразными функциями параметров частиц. Например, при M = 2 для перехода N электронов с одной частицы на другую требуется выполнение неравенств

$$k - \frac{1}{2} < N < k + \frac{1}{2}, \quad k = |\mu_1 - \mu_2| \varepsilon_0 \Big[e^2 \Big(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{2}{r_{12}} \Big) \Big]^{-1},$$
 (4.9)

где $r_{12} \gg R_1$, R_2 — расстояние между частицами (при написании (4.9) учтены члены следующего порядка по r/R [180]). Как следует из (4.9), по мере сбли-

A.

жения частиц при определенных расстояниях между ними должно происходить скачкообразное увеличение их заряда. Если одна из частиц сферическая, то из-за размерных осцилляции ее энергии Ферми (раздел 3.1) может обнаруживать подобные осцилляции ее заряд.

Проведем численные оценки взаимного заряжения. Если размерная зависимость μ обусловлена давлением Лапласа, то тогда ζ в (3.19) следует положить равной $4\alpha \times \mu_0/3$, где $\varkappa - c$ жимаемость кристалла [43]. При ε_0 = 1 в случае Ag, у которого [7] $\varkappa \approx 10^{-6}$ атм⁻¹, α = 930 эрг/см² и μ_0 = 5,5 эВ [44], согласно условию равенства электрохимических потенциалов, использованному в [43] вместо (4.8), из-за разницы давлений Лапласа при любых R_1 и R_2 с одной частицы на другую могло бы перейти не более 0,05 электрона. Поскольку говорить о переходе электрона имеет смысл, лишь если перешел хотя бы один электрон, ясно, что реально электронные переходы по этому механизму отсутствуют. Гораздо более благоприятные оценки эффекта, полученные в [43], связаны с тем, что там на порядок завышена деформация частиц Ag^(5*) (кстати, в [46] они близки приведенным выше). Число же электронов, перешедших с частицу на частицу при $R_1 >> R_2$ за счет размерного квантования для Ag и других металлов согласно (4.8) при ε_0 = 1 превышает 1, т.е. такой механизм взаимного заряжения частиц вполне реален. В средах же с $\varepsilon_0 >> 1$ число *n* может составлять даже десятки или сотни.

Как следует из (4.6), (4.8) силы взаимного заряжения носят кооперативный характер: поскольку в условиях термодинамического равновесия по электронам электрохимический потенциал должен быть одинаков у всех частиц в ансамбле, равновесный заряд каждой из них определяется радиусами и положениями всех частиц ансамбля. Поэтому взаимодействие между любой парой частиц в ансамбле зависит от всех остальных частиц. Естественно, если ансамбль состоит из двух частиц, силы взаимного притяжения обязательно притягивающие. Однако в ансамбле, состоящем из большого числа частиц M, часть из них заряжена одинаково и потому отталкивается друг от друга. Тем не менее в среднем между частицами действует притяжение.

Чтобы оценить кооперативные эффекты в ансамбле с M > 2, будем считать, что размеры частиц R_i распределены равномерно в интервале от $R - \rho$ до $R + \rho$. Тогда из (4.7), (4.8) получается для средних величин

$$\overline{N_i^2} = -(M-1)\,\overline{N_iN_j} = \xi^2 \rho^2 \varepsilon_0^2 / 3e^4 R^2.$$
(4.10)

Как видно из (4.10), с ростом *М* заряд каждой из частиц остается конечным, но средняя сила притяжения между частицами, пропорциональная $\overline{N_i N_j}$, убывает, стремясь к нулю при $M \rightarrow \infty$.

Взаимное заряжение согласно (3.19), (4.9) может происходить, и если частицы имеют одинаковый объем, но разную форму. Его причиной может быть и разная степень дефектности у одинаковых частиц, или даже разное распределение равного числа дефектов внутри них [202].

Обсудим теперь другой механизм взаимного заряжения частиц — флукту-

ационный [206]. Он существенен обычно только при достаточно высоких температурах, но зато посредством флуктуационных сил взаимного заряжения могут взаимодействовать и частицы одинакового радиуса, причем не обязательно металлические. При низких температурах эффект существенен, если электрохимические потенциалы пары частиц мало меняются при переходе электрона между ними. Полагая в (4.6) все $R_i = R$, $\mu_i = \mu$, получаем при $T >> e^2/\epsilon_0 R$ с учетом (4.7) для термодинамических средних

$$\langle N_i N_j \rangle = -\langle N_i^2 \rangle / (M-1) = -T \varepsilon_0 R / e^2 M.$$
 (4.11)

При *R*=100 Å, ε_0 = 80, *T* = 0,03 эВ среднее число электронов, перешедших с частицы на частицу, — порядка 10. При *M* → ∞ флуктуационные силы взаимного заряжения

$$F_{ij}^{fl} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 r_{ij}} \langle N_i N_j \rangle,$$

как и равновесные, пропорциональные $\overline{N_i N_j}$ (4.10), исчезают.

Расчет движения частиц в вязкой жидкости, ведущего к их коагуляции, при учете сил взаимного заряжения произведен в [27, 50]. В [45] была исследована электрострикция под влиянием взаимного заряжения. Было показано, что поскольку заряд на частице зависит от ее энергии, а та зависит от деформации, то вместо обычного расширения частицы может происходить и сжатие. Хотя в [45] обсуждена возможность кулоновского взрыва малых частиц при взаимном заряжении» при реалистических значениях параметров он на самом деле не происходит: численные оценки эффекта оказались в [45] завышенными.

4.3. Экранирование неподвижными частицами. Имея в виду последующее сопоставление теории с имеющимся экспериментом, рассмотрим ситуацию, которой соответствует весьма специфическая физика: взаимное заряжение частиц в случае, когда все частицы нестандартных размеров занимают замкнутую область, окруженную частицами стандартных размеров [73].

Естественно, заряд внутри области скопления частиц нестандартного размера распределен неравномерно, а вне этой области должен образоваться слой компенсирующего заряда.

В определенном смысле можно говорить о том, что стандартные частицы экранируют нестандартные. Но задача о распределении потенциала в системе малых частиц существенно отличается от обычной задачи об экранировании в проводящей среде, в которой такое экранирование осуществляется изменением концентрации подвижных носителей заряда вблизи экранируемых зарядов. Здесь такое экранирование возникает как результат изменения зарядов неподвижных частиц. Поэтому в отличие от обычной ситуации здесь в длину экранирования не могут входить кинетические параметры.

Строго говоря, для обеспечения переноса заряда с частицы на частицу при

105

выравнивании их электрохимических потенциалов в среде между частицами должно присутствовать хотя бы очень малое, но конечное число подвижных электронов. Из-за них должно происходить обычное экранирование поля. Однако ниже соответствующая длина экранирования будет считаться большой по сравнению как с размером области, так и с длиной экранирования компенсирующим зарядом. Потому обычное экранирование ниже учитываться не будет.

Принятая ниже модель соответствует сферической области радиуса ρ , заполненной хаотически расположенными в ней частицами с радиусом R₁ и энергией Ферми $\mu_1 = \mu(R_1)$. Вне области расположены хаотически частицы с радиусом $R_2: \mu_2 = \mu(R_2).$

Условия равенства электрохимических потенциалов частиц можно записать в виде:

$$(\mu_1/e) + (q_i/\epsilon_0 R_1) + \varphi_1(r_i) =$$

= $(\mu_2/e) + (q_j/\epsilon_0 R_2) + \varphi_2(r_j) = \text{const},$ (4.12)

$$\sum_{i} q_i = -\sum_{j} q_j; \tag{4.13}$$

здесь q_i — заряд частицы сорта 1, расположенной в точке $r_i, \varphi_2(r_i)$ — потенциал вней, создаваемый всеми остальными частицами, $q_i, \varphi_2(r_i)$ — соответствующие величины для частиц сорта 2.

При достаточно больших концентрациях n_1 и n_2 частиц 1 и 2 с учетом медленного убывания кулоновского потенциала можно считать распределение зарядов и потенциалов сферически-симметричными. Тогда

$$\varphi_{k} = \frac{n_{1}}{\varepsilon_{0}} \int_{0}^{\rho} \frac{q_{1}(r') \,\mathrm{d}^{3}r'}{|r'-r|} + \frac{n_{2}}{\varepsilon_{0}} \int_{\rho}^{\infty} \frac{q_{2}(r') \,\mathrm{d}^{3}r'}{|r-r'|} \quad (k = 1, 2).$$
(4.14)

Далее, с использованием известных теорем электростатики получаем из (4.14)

$$\varphi_{1}(r) = \frac{n_{1}}{\varepsilon_{0}r} \int_{0}^{r} q_{1}(r') d^{3}r' + \frac{n_{1}}{\varepsilon_{0}} \int_{r}^{\rho} \frac{q_{1}(r') d^{3}r'}{r'} + \frac{n_{2}}{\varepsilon_{0}} \int_{\rho}^{\infty} \frac{q_{2}(r') d^{3}r'}{r'} (r < \rho), \qquad (4.15)$$

$$\varphi_{2}(r) = \frac{n_{1}}{\varepsilon_{0}r} \int_{0}^{\rho} q_{1}(r') d^{3}r' + \frac{n_{2}}{\varepsilon_{0}r} \int_{\rho}^{r} q_{2}(r') d^{3}r' + \frac{n_{2}}{\varepsilon_{0}} \int_{r}^{\infty} \frac{q_{2}(r') d^{3}r'}{r'} + \frac{n_{2}}{\varepsilon_{0}} \int_{r}^{\infty} \frac{q_{2}(r') d^{3}r'}{r'} \quad (r > \rho).$$
(4.16)

Как видно из (4.16), с учетом (4.13) $\varphi_2(\infty) = 0$.

Интегральные уравнения (4.12), (4.15) и (4.12), (4.16) двукратным их дифференцированием по координате сводятся к точно решаемым дифференциальным:

$$\Delta q_1 = x_1^2 q_1, \ x_1 = \left(4\pi n_1 R_1\right)^{1/2}, \tag{4.17}$$

$$\Delta q_2 = x_2^2 q_2, \ x_2 = (4\pi n_2 R_2)^{1/2}.$$
(4.18)

Их решение с учетом конечности заряда, условия электронейтральности (4.13) и равенства нулю $q_2(\infty)$ дается выражениями

$$q_1 = A \frac{\operatorname{sh}(rx_1)}{r}, \quad q_2 = \frac{C}{r} \exp(-x_2 |r-\rho|),$$
 (4.19)

$$C = -\frac{n_1 x_2^2}{n_2 (1 + x_2 \rho) x_1^2} \left[x_1 \rho ch(x_1 \rho) - sh(x_1 \rho) \right] A$$

$$A = \frac{\mu_2 - \mu_1}{e} \frac{x_1(1 + x_2\rho)e_0}{x_1 ch(x_1\rho) + x_2 sh(x_1\rho)}$$

Как видно из (4.19), при $\varkappa_1 \rho >> 1$ практически весь заряд внутренней области сосредоточен вблизи ее границы, убывая внутрь ее на длине $\sim \varkappa_1^{-1}$, толщина заряженной области зависит только от геометрических параметров R_1 и n_1 и убывает с ростом концентрации частиц как $n_1^{-1/2}$. Заряд частиц на внутренней границе области равен

$$q_1(\rho) = \frac{\varepsilon_0(\mu_2 - \mu_1)R_1(1 + \varkappa_2 \rho)}{e\rho(\varkappa_1 + \varkappa_2)},$$
(4.20)

т.е. его типичный порядок тот же, что и у частиц, не образующих области, а расположенных хаотически среди частиц нормального размера.

С внешней стороны границы потенциал спадает на длине экранирования x_2^{-1} , которая стремится к нулю при $n_2 \rightarrow \infty$. Соответственно, стремится к нулю и заряд частиц $q_2(\rho) \sim n^{-1/2}$.

Пользуясь (4.19) и (4.15), (4.16), получаем следующие выражения для потенциала в центре и на границе области:

$$\varphi(0) \approx (\mu_2 - \mu_1) \frac{1}{e},$$

$$\varphi(\rho) = \frac{\mu_2 - \mu_1}{e} \frac{x_1 \rho \operatorname{ch}(x_1 \rho) - \operatorname{sh}(x_1 \rho)}{x_1 \rho \operatorname{ch}(x_1 \rho) + \rho x_2 \operatorname{sh}(x_1 \rho)}.$$
(4.21)

Как видно из (4.21), при $x_1 >> x_2$ потенциал остается практически постоянным во всей аномальной области. Напротив, при $x_2 >> x_1$ он резко в ней нарастает. **4.4.** Экспериментальные доказательства взаимного заряжения следует считать результаты [51] по коагуляции малых частиц Ag с $R \sim 50$ Å в плазме. Выяснилось, что ее скорость на 4 порядка выше той, которая была бы, если бы она определялась силами Ван-дер-Ваальса. Однако скорость коагуляции изолирующих частиц углерода тех же размеров была как раз такой, как под действием сил Ван-дер-Ваальса. Тот факт, что плазма, в которой находятся частицы, обладает заметной электропроводностью, делает вполне возможным взаимное заряжение частиц. В частицах углерода может происходить только флуктуационное заряжение, но оно в плазме мало, и потому не может существенно повлиять на кинетику коагуляции. В то же время при достаточно большом разбросе в размерах частицы Ag могут быть взаимно заряжены довольно сильно. К сожалению, в [51] не проводились эксперименты в электрическом поле, которые могли бы подтвердить наличие заряда у частиц Ag.

В [74] предпринята попытка объяснить значительное увеличение скорости коагуляции микрочастиц серебра в [51] за счет адсорбции на их поверхности. При этом считается, что существенную роль играет взаимодействие поверхностных плазменных колебаний с собственными электрическими диполъными осцилляциями, характерными для адсорбированных атомов. Однако конкретные оценки, показывающие, что увеличение ван-дер-ваальсова взаимодействия между каплями может достигать 3—4 порядков, получены только в гипотетическом случае, когда значительная часть адатомов находится в возбужденном состоянии, а энергия возбуждения близка к частоте первого поверхностного плазмоиа. Если и можно допустить, что частицы Ag в [51] были покрыты адатомами, то совершенно нереально, чтобы эти адатомы были очень сильно возбуждены.

Прямые доказательства существования взаимного заряжения малых частиц были получены в [73].

Начнем с визуального наблюдения заряженных областей в островковых пленках. Исследования проводились при 300 К на островковых пленках золота, приготовленных термическим напылением на сколе (001) кристалла NaCl. Поскольку при сколе поверхность кристалла получается неидеальной (например, на ней возникают ступеньки), то условия образования малых частиц в разных ее областях различны. Поэтому островковая пленка может иметь области, где размеры частиц существенно отличны от средних. В соответствии с развитыми выше представлениями в них должна нарушаться электронейтральность.

Исследования производились при помощи растрового электронного микроскопа с использованием электронного спектрометра по энергиям методом потенциального контраста [181]. Этот метод основан на сравнении энергетического спектра вторичных электронов зондируемой области с реперным спектром вторичных электронов. К пленке подводились электроды, и в качестве реперного использовался спектр заземленного электрода. Отклонение спектра вторичных электронов от реперного возможно по двум причинам. Во-первых, отличие локального потенциала зондируемой области от реперного приводит к сдвигу по энергиям локального спектра относительно реперного на величину этого потенциала, который и регистрируется как сигнал (величина отклонения луча по вертикали при его горизонтальной развертке). Во-вторых, к искажению спектра могут привести и электронейтральные дефекты подложки, и они тоже дают сигнал. Однако кажущийся потенциал, связанный с такими дефектами, легко отличить от истинного потенциала по поведению сигнала во внешнем электрическом поле, приложенном к электродам.

На рис. 11 приведена зависимость сигнала потенциального контраста от координаты вдоль линии сканирования. Кривая *1* соответствует случаю, когда



Рис. 11. Кривые потенциального контраста для островковой пленки золота на сколе (001) NaCl при напряжении на пленке $U_{nn}(B) - O(I)$, 0,5(2) и 1 (3). Заземленлевый электрод. Измерения рис. *а* и бхарактеризуются повторяемостью ($T \approx 300$ K)

на пленку не прикладывается напряжение. Особенности на ней имеют разную физическую природу. Действительно, при приложении к пленке напряжения (кривым 2 и 3 соответствует напряжение на пленке соответственно 0,5 и 1 В) особенность, отмеченная стрелочкой, исчезает, тогда как другие особенности остаются. При снятии напряжения отмеченная стрелочкой особенность восстанавливается. Кривые потенциального контраста полностью воспроизводятся при повторных измерениях (ср. рис. 11, a и δ), стационарны во времени и не зависят от энергии и интенсивности зондирующего пучка. Это означает, что они отражают собственные свойства пленки, а не являются следствием изменения ее состояния в процессе измерений. В частности, исключено заряжение пленки электронами из пучка.

Таким образом, кривые потенциального контраста как функции координат обнаруживают особенности двух типов. Особенности первого типа не изменяются при приложении к пленке напряжения. Следовательно, они не связаны с зарядами на пленке и целиком определяются ее морфологией. Особенность второго типа (она единственная; на рис. 11 отмечена стрелкой), напротив, существует без приложения к пленке напряжения, но исчезает при повышении напряжения. Следовательно, она обусловлена зарядами, скопившимися в какой-то области пленки. Ввиду электронейтральности пленки они должны экранироваться зарядами противоположного знака в примыкающих к ним областях.

Недостатком такого подхода является то, что измерения выполняются вдоль линии однократного сканирования. Если задавшись каким-то выбранным шагом, сдвиг спектров вторичных электронов превратить в дискретный сигнал и им промодулировать яркость луча телевизионной трубки, то появляется возможность проведения измерений по всей поверхности с представлением результатов в виде эквипотенциалей [181].

На рис. 12 в виде чередующихся светлых и темных линий представлены эквипотенциали при приложении в пленке напряжения U_{nn} = 3B. Разность потенциалов между двумя соседними светлыми (темными) линиями составляет 0,3B. Если бы в пленке не было заряженных областей, то эквипотенциали



Рис. 12. Эквипотенциали востровковой пленке. $U_{nn} = 3B$. Границы контакт — островковая пленка обозначены *A* и *B* ($T \approx 300$ K)

образовывали бы семейство параллельных друг другу линий. Однако на рис. 12 видна область пленки, окруженная замкнутой эквипотенциалью (показана стрелкой). Такой ход потенциала можно объяснить лишь зарядами в этой области. Следует подчеркнуть, во избежание недоразумений, что образцы на рис. 11 и 12 разные. Тот факт, что в отличие от образца рис. 11, внешнее поле на образце рис. 12 не разрушает зараженности области, вызвана ее геометрической близостью к электроду *Б*, стабилизирующему ее (центр области заряжен отрицательно, а электрод *Б* — положительно). При перемене полярностей электродов заряженная область должна исчезнуть — такой эффект наблюдался на многих образцах. Важно, что заряженная область, представленная на рис. 12, при снятии внешнего поля не исчезает, т.е. как и область на рис. 11, она обусловлена собственными свойствами пленки.

Образец рис. 12 был также исследован при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Было установлено, что внутри заряженной области размер частиц составляет несколько десятков ангстрем, в то время как вне ее он на порядок больше, Поэтому естественно связать существование заряженной области с различием фермиевских энергий электронов в области локализации наименьших частиц и в остальной пленке.

Теоретически возникновение заряженных областей из-за разницы размеров частиц было рассмотрено в разделе 4.3. Если сравнивать полученные там теоретические результаты с приведенными здесь экспериментальными, то они свидетельствуют о ситуации $x_1 >> x_2$.

Эффект взаимного заряжения можно использовать на практике. Если осадить на диэлектрическую подложку диспергированную металлическую пленку, в которой размер островков монотонно изменяется от одного электрода к другому, то такая пленка должна обладать диодными свойствами из-за взаимного заряжения частиц. Действительно, обусловленный зарядами на островках исходный потенциальный рельеф пленки складывается или вычитается с прикладываемым к ней напряжением в зависимости от его полярности, обеспечивая асимметрию проводимости таких пленок. Необходимым условием этого является полупроводниковый характер электропроводности среды, через которую происходит перенос заряда с частицы на частицу, т.е. подложки. Хотя обычно выпрямляющими свойствами обладает контакт металл-полупроводник с обедненным носителями слоем, в рассматриваемом случае они существуют и у системы металл-полупроводник-металл с обогащенными носителями слоями полупроводника из-за различия в энергии Ферми металлов [73].

Вольт-амперной характеристике (ВАХ), приведенной на рис. 13, соответствует островковая пленка золота с размерами островков, изменяющимися от



Рис. 13. Вольт-амперная характеристика пленки с асимметричной неоднородной островковой структурой (*T* ≈ 300 K)

нескольких десятков до нескольких сетей ангстрем. Она приведена в диапазоне ±0,1В, поскольку в этой области особенно выражено асимметричное поведение ветвей вольт-амперной характеристики, соответствующих различным полярностям напряжения на пленке, что согласуется с приведенными выше теоретическими оценками. Прямое направление тока такое, при котором ток протекает от

крупных островков к мелким, что согласуется со знаком заряда последних, установленным выше визуально. При больших напряжениях обе ветви ВАХ сближаются и хорошо накладываются друг на друга. На начальном участке вольт-амперной характеристик и коэффициент выпрямления для пленок золота в отдельных случаях превышал порядок по величине.

4.5. Ток через малые частицы и химические процессы на них. Здесь будут обсуждены некоторые кинетические явления, происходя-

щие с участием малых частиц, и в которых проявляются эффекты пространственного квантования или кулоновские размерные эффекты. Прежде всего, будет обсужден туннельный ток между двумя электродами через разделяющую их изолирующую прослойку, внутри которой находятся малые металлические частицы. Такая система, состоящая из двух алюминиевых пленок, разделенных пленкой Al₂O₃, исследована в [182]. Внутри пленки находились малые частицы

олова, причем, к одному из электродов они гораздо ближе, чем к другому. Этот туннельный переход при высоких температурах имеет обычное омическое сопротивление. Однако при низких температурах (но когда олово еще не стало сверхпроводящим) проводимость $\sigma = dV/dI$ обнаруживает резкий пик при $V \rightarrow 0$, т.е. при малых разностях потенциалов прохождение тока через систему резко затрудняется.

Качественно причина этого состоит в том, что переход электрона с одного электрода на другой происходит в два этапа: сначала с электрода на частицу, и затем с частицы на другой электрод. Но при переходе электрона на частицу его энергия поднимается на $e^2/2\varepsilon_0 R$ (см. (4.2)). Это обстоятельство и препятствует переходу электрона на частицу: чтобы при $T \rightarrow 0$ он был возможен, надо, чтобы разность потенциалов между частицей и электродом превосходила $e/2\varepsilon_0 R$.

При более аккуратном рассмотрении необходимо принять во внимание, что в отсутствие тока происходит переход электронов между оловом и алюминием с целью выровнять их электрохимические потенциалы. Но полного их выравнивания не происходит, так как может перейти лишь целое число электронов (см. раздел 4.2). Вследствие этого возникает случайная равновесная разность потенциалов между электродом и частицей, которая сказывается на детальном виде вольт-амперной характеристики. Наличие таких квантовых флуктуаций приводит к зависимости σ от частоты ω внешнего поля [183] и к квантовым шумам в туннельном переходе [184]. Экспериментальные и теоретические исследования [185, 186] показали, что вплоть до области, где существенно пространственное квантование уровней ($eV, T \ll \delta$),проводимость туннельного перехода зависит от ω/T при $V \rightarrow 0$ и от ω/V при $T \rightarrow 0$ (δ — среднее расстояние между уровнями).

В последние годы интенсивно исследовались квантовые эффекты, размывающие кулоновскую блокаду (например [259—264]). В частности, обнаружено, что в умеренных магнитных полях амплитуда и положение пиков сопротивления туннельного перехода обнаруживают периодическую зависимость от магнитного поля, что связано с полевой зависимостью квантованных электронных состояний в малой частице [259].

Если малые частицы играют роль электродов электрохимической ячейки, через которую идет ток, то плотность тока должна зависеть от размеров частиц [47, 48]. Действительно, ток в электрохимической ячейке описывается уравнением Тафеля [187].

$$\Delta \varphi = a(I_0) + b \ln I, \qquad (4.22)$$

где $\Delta \varphi$ — сдвиг потенциала от равновесного значения, I_0 — ток обмена атомами между частицей и электролитом (в нем эти атомы становятся ионами — носителями заряда),

$$I_0 \sim \exp\left[-\frac{1}{T}(\mu_c - \mu_a)\right],$$
 (4.23)

где μ_c и μ_a — электрохимические потенциалы активированного комплекса поверхность + атом и того же атома в адсорбированном состоянии, соответственно.

По крайней мере, одна из этих величин, а именно μ_a , зависит от размеров частицы. Например, если адсорбция атомов металла из электролита на электроде происходит путем перехода электрона с атомного уровня \mathcal{E}_A на уровень Ферми μ частицы из другого металла, то энергия связи Q адатома с частицей равна $\mathcal{E}_A - \mu + E_i$, где E_i — энергия взаимодействия иона адатома с частицей.

Химический потенциал адатомов линеен по энергии связи: $\mu_a = Q + T \ln \sigma,$ (4.24)

где σ — степень покрытия поверхности. Таким образом, в этом случае размерная зависимость μ_a противоположна по знаку зависимости μ и имеет тот же порядок величины.

При приведенных выше оценках размерного сдвига μ это означает сдвиг μ_a у частицы с $R \sim 50$ Å по сравнению с массивным образцом на величину $\sim 0,1-0,3$ эВ. В соответствии с (4.23) такой сдвиг может привести к изменению тока обмена при 300 К на 4 порядка. В зависимости от знака $\partial \mu_a / \partial R$ плотность тока может как возрастать, так и убывать с ростом R.

Та же самая оценка остается в силе для скорости десорбции, которая пропорциональна ехр (-Q/T). Это — простейшая модель, свидетельствующая о зависимости химической кинетики от размеров частиц, на поверхности которых происходит химическая реакция. В частности, отсюда можно заключить, что и скорости каталитических реакций должны зависеть от размеров частиц. Ясно также, что в зависимости от знака размерного сдвига μ скорость реакций на малых частицах может быть и выше, и ниже, чем на массивных образцах. Существуют многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие о размерной зависимости обоих знаков у каталитической активности металлов [188]. Однако на данном этапе выяснить микроскопический механизм этой зависимости не представляется возможным.

Следует отметить, что граничные условия для электронов на поверхности изменяются в результате адсорбции. Она может привести к появлению резонансов, если до адсорбции их не было, или, наоборот, к их исчезновению, если они существовали до нее. В связи с этим возникает возможность самоускорения или самоторможения реакции, если она включает в себя адсорбцию как одну из своих стадий. Если, например, реакция ускоряется при понижении уровня Ферми, а адсорбция понижает его, то с ростом покрытия поверхности реакция будет ускоряться. Если же, наоборот, адсорбция его повышает, то реакция должна с ростом покрытия замедляться. **4.6**. Магнитные свойства малых частиц. В течение долгого времени основным направлением в исследовании магнитных свойств малых частиц была их парамагнитная восприимчивость. Информация о ней давала возможность судить о статистике уровней в малых частицах (раздел 3.2). Теоретические и экспериментальные результаты, касающиеся этой проблемы, весьма полно представлены в обзорах [129, 130], и повторять их было бы бессмысленно. Ниже основное внимание будет уделено кооперативным магнитным явлениям в малых частицах. Будут описаны свойства не только тех материалов, массивные образцы которых обнаруживают самопроизвольное магнитное упорядочение, но и тех, которые его не обнаруживают.

Начнем обсуждение магнитных свойств малых частиц с возможности того, что в металлических частицах, состоящих из немагнитных атомов, возможен обычный спиновый ферромагнетизм. Действительно, если у сферической частицы внешняя оболочка *n*, *l* заполнена лишь частично, то из-за обменного взаимодействия между ее электронами их спины могут объединиться в единый спин, имеющий максимально возможное значение для данного заполнения оболочки (*n*, *l*). Он может достигать значения *l*/2, что по условию $l \sim k_F R >> 1$ представляет весьма значительную величину.

Ферромагнитному упорядочению благоприятствует сферическая форма частицы и потому оно конкурирует с эффектом Яна—Теллера, вызывающим эллипсоидальную деформацию частиц (п. 3.1). Понижение энергии и в том, и в другом случае имеет одинаковый порядок по ($k_F R$)⁻¹. Действительно, согласно (3.2) — (3.4) максимальное изменение энергии системы из-за деформации имеет порядок

$$E_{JT} \sim \frac{l^2 \mu^2}{\alpha S} \sim \frac{\mu^2 k_{\rm F}^2}{\alpha}$$
 (так как $l \sim k_{\rm F} R$).

При ферромагнитном же упорядочении, если оценить обменный интеграл при помощи волновых функций электронов в сферической яме, то для него получается $J \sim e^2/Rl$, и соответственно энергия магнитного упорядочения $E_{\rm F} \sim l^2 J \sim e^2 k_{\rm F}$.

Оба эти канала понижения энергии — взаимоисключающие. Поэтому возможна ситуация, когда в отсутствие магнитного поля происходит искажение формы частицы без ферромагнитного упорядочения, а поле вызывает скачкообразный переход к неискаженной форме и ферромагнитному упорядочению. Приведенные соображения могут качественно объяснить интересный экспериментальный результат [141, 142]: парамагнитная восприимчивость системы высокосимметричных кластеров Hg₁₃ в цеолитовой матрице в поле 15 кЭ мала и слабо зависит от температуры. Но в поле 25 кЭ при понижении температуры ниже 80 К χ резко возрастет и при $T \rightarrow 0$ обнаруживает зависимость ~ 1/T (рис. 14). Тот факт, что возвращение системы в слабо магнитное состояние происходит с гистерезисом, свидетельствует о наличии двух состояний, одно из которых стабильно абсолютно, а другое относительно. Эффект кажется особен-

но удивительным, если принять во внимание, что и цеолит, и ртуть в массивных образцах диамагнитны.

Результаты, сильно напоминающие [141, 142], были получены и на кластерах Na в цеолите [265—267]: при всех полях, даже при тех, где должна была



на нитный момент кластеров Hg_{13} в зависимости от температуры [41]

быть достигнута практически полная ориентация магнитных моментов атомов Na, χ подчиняется закону Кюри. Между тем,, металлические кластеры должны были бы вести себя как парамагнетики Паули. Еще более удивительны результаты, полученные для кластеров Ag в цеолите [268]: в области температур от 4 до 300 К их восприимчивость подчиняется закону Кюри — Вейсса с парамагнитной температурой Кюри, равной (—80 К). Аналогичное поведение обнаруживают и кластеры Се в цео-

лите, но эта температура равна у них (-40 К).

Эти результаты можно объяснить на основе фактов, приведенных в разделе 1.2: очень маленькие кластеры не обладают металлическими свойствами, и внешние s-электроны локализованы каждый на своем атоме. Таким образом, между атомами в кластерах возможно обычное обменное взаимодействие. В [143] расчетом из первых принципов показано, что основному состоянию высо-косимметричных кластеров Na соответствует момент $5\mu_{\rm B}$. Результаты [141, 142] можно поставить в связь и с другими теоретическими работами. В [143] расчетами из первых принципов показано, что основному состоянию высосимметричных кластеров Na соответствует момент $5\mu_{\rm B}$. Результаты [141, 142] можно поставить в связь и с другими теоретическими работами. В [143] расчетами из первых принципов показано, что основному состоянию высоко-симметричных кластеров Na соответствует момент внесколько $\mu_{\rm B}$. Повышение χ получается из расчета свойств электронного газа в малой частице, проведенного методом функционала плотности в [145]. Там получено, что этот эффектрастет с ростом χ массивного металла, так что почти-ферромагнитный металл может стать ферромагнитным. Однако к результатам [145] следует относиться с осторожностью, поскольку ее методика не учитывает поверхностных эффектов, связанных с квантованием уровней (см. раздел 3.5).

Имеются и другие экспериментальные данные, сходные с [141,142]. Сосуществование парамагнетизма Паули и Кюри — Вейсса в малых частицах V [269] объяснено на основании данных ЯМР в [270] различным поведением электронов проводимости в объеме и на поверхности частицы. Обнаружен значительный рост низкотемпературной восприимчивости частиц Cu [153] и Al [154] с диаметрами 60—100 Å в сильных магнитных полях по сравнению с ее значением при $H \rightarrow 0$ (в использованной в [153, 154] методике ЯМР на самом деле измерялся сдвиг Найта, пропорциональный χ). Однако этот эффект авторы [153, 154] связывают не с почти-ферромагнетизмом малых частиц, а с хаотичностью в распределении уровней в малых частицах. Ввиду того, что уровни отделены друг от друга щелью $\sim \delta$, начальная восприимчивость систем с четным

числом электронов при $T \rightarrow 0$ стремится к нулю. Но при $\mu_B H >> \delta$ системы уровней в спиновых подзонах сильно смещены относительно друг друга. Поэтому уровни из разных подзон могут быть как угодно близки друг к другу, и χ стремится в сильных полях к конечному значению, как у массивного образца. Результаты экспериментов на Al более информативны, чем на Cu, поскольку, в отличие от Cu, в Al очень слабо спин-орбитальное взаимодействие, смешивающее спиновые подзоны. В [153, 154] не сообщается о тепловом гистерезисе χ , и потому, может быть, физика явлений в этих работах иная, чем в [140, 141].

В [144] при не слишком низких температурах наблюдалось резкое увеличение парамагнитной восприимчивости частиц Mg с $R \approx 15$ Å по сравнению с объемным значением. При $T \rightarrow 0$ их восприимчивость резко падала, как и должно быть у малых частиц с четным числом электронов. Аналогичный рост χ с уменьшением размеров наблюдался и у Os [172].

У малых частиц со спонтанной намагниченностью в некоторых случаях тоже должен происходить рост ее значения по сравнению с массивными образцами. В [147] методом Монте-Карло установлено, что в малых ферромагнитных частицах нет фазового перехода в парамагнитное состояние, и что при высоких температурах спонтанная намагниченность растет с уменьшением размеров частиц. Анализ, проведенный в [148], показал хорошее согласие теоретических результатов [147] с экспериментом по кластерам Ni до 12 Å [†49].

Рост намагниченности с уменьшением размеров может быть связан и с уменьшением роли магнитодипольного взаимодействия. Из-за него магнитное состояние частицы не может быть однородным [150]. Согласно [151] существует такой критический радиус, при небольших превышениях которого в частицах должно установиться скручивание момента [152]: на однородную намагниченность накладывается небольшая ее составляющая, закрученная вдоль поверхности частиц. Однако при радиусах, меньших критического, намагниченность должна быть однородной.

Вместе с тем, имеются экспериментальные данные, согласно которым намагниченность у малых ферромагнитных частиц меньше, чем у больших: у кластеров Fe из 50 — 500 атомов [271], Co из 20—200 атомов [272]. В [65] установлено, что значение момента насыщения у малых частиц Ni ниже, чем у массивных образцов. Аналогичные результаты были получены в [146] для малых частиц Gd, Tb и Ho, причем эффект, по-видимому, из-за большого радиуса косвенного обмена заметен уже при R > 300 Å. Частицы с R < 300 Å испытывают структурное превращение из гексагональной в гралецентрированную кубическую модификацию, и тогда магнитное упорядочение исчезает вообще, **хотя** χ подчиняется закону Кюри — Вейсса с парамагнитной температурой Кюри, близкой к –10 К. Эти результаты не получили пока теоретического объяснения. Возможно, они связаны с сильной дефектностью малых частиц, приводящей к их спин-стеклообразному поведению.

Результаты [146] следует сопоставить с результатами [273] по магическим числам в магнитных свойствах кластеров Gd_n с n = 11-92. В них были обнару-

жены магнитные моменты $3\mu_{\rm B}$ на атом, и их точка Кюри оказалась существенно выше, чем у массивных образцов. В то время как кластеры с определенными размерами ведут себя нормально, т.е. как суперпарамагнитные частицы, кластеры других размеров обнаруживают качественно отличное поведение, включающее в себя отклонение их пучка в сторону меньших магнитных полей, когда он проходит через установку Штерна — Герлаха. Возможно, это связано с прецессией и нутацией кластеров, происходящей в условиях, когда магнитный момент жестко привязан к решетке.

По мнению автора этого обзора, противоречия в приведенных выше экспериментальных результатах по свойствам ферромагнитных частиц могут быть объяснены различием температур и размеров кластеров, на которых проводились измерения. При температурах, превышающих точку Кюри массивного образца, когда он уже не намагничен, намагниченность кластеров все еще может оставаться достаточно большой. Но зато при низких температурах намагниченность малых кластеров с ростом температуры может убывать быстрее, чем у массивных образцов: у кластеров велик вес поверхностных атомов, которые в типичных случаях слабее связаны с соседями обменным взаимодействием, чем объемные атомы. Не следует также забывать о склонности малых частиц Fe к аморфизации (раздел 1.1), из-за которой в одних экспериментах частицы могут быть упорядочены, а в других разупорядочены.

4.7. Макроскопическое квантовое туннелирование намагниченности. Малые ферромагнитные частицы однодоменны. Магнитная анизотропия допускает, как минимум, два различных направления для намагниченности, при которых энергия анизотропии минимальна (случай легкой оси). Обычно намагниченность меняет свое направление вдоль оси анизотропии в результате термической активации, позволяющей преодолеть потенциальный барьер, разделяющей две потенциальные ямы. Его высота пропорциональна объему частицы. Поэтому с понижением температуры все время уменьшается объем частиц, в которых термически-активированное переключение намагниченности блокируется. Но, тем не менее, эксперимент показывает, что даже при 1 К переключение все же происходит. Естественно приписать его подбарьерному квантовому туннелированию намагниченности. Однодоменная частица содержит от 10⁵ до 10⁶ атомов, спины которых связаны обменным взаимодействием в единый квантовый спин. В результате гигантское число степеней свободы (т.е. электронных спинов) ведет себя когерентно. Такой процесс туннелирования получил название макроскопического квантового туннелирования.

С математической точки зрения, если рассматривать намагниченность **М** как спиновый оператор, то проекция (**Me**) на легкую ось **e** в общем случае не коммутирует с гамильтонианом. Это означает, что собственные значения оператора (**Me**) не являются сохраняющимися квантовыми числами, чего и следовало ожидать, поскольку магнитная анизотропия возникает вследствие реляти-

вистских взаимодействий. Несохранение квантовых чисел (**Me**) и означает туннелирование намагниченности между минимумами.

Возможны два различных механизма туннелирования. Первый может осуществляться в относительно больших частицах, размер которых превышает толщину доменной стенки. Он состоит в образовании доменной стенки, которая затем движется через частицу, переключая направление ее намагниченности. Если же размер частицы меньше толщины доменной стенки, то происходит однородное подбарьерное вращение вектора намагниченности. Расчет скорости второго из этих процессов был произведен в [274]. В частности, там исследован случай одноосной анизотропии, энергия которой выражается через полярный и азимутальный углы **М** при помощи соотношения (*x* — легкая ось):

$$E(\theta, \varphi) = K_1 \cos^2 \theta + K_2 \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi,$$

$$K_1 > K_2 > 0.$$
(4.25)

Скорость подбарьерного туннелирования в этом случае дается выражением

$$P \sim \left(\frac{1 - \lambda^{1/2}}{1 + \lambda^{1/2}}\right) \frac{M}{2\mu_{\rm B}}, \qquad \lambda = K_2/K_1.$$
(4.26)

Так как отношение $M/2 \mu_{\rm B}$ очень велико, туннелирование возможно только при $\lambda << 1$.

Скорость туннелирования может быть увеличена внешним магнитным полем, направленным вдоль легкой оси, которое понижает энергетический барьер. Если эта скорость достаточно велика, система может последовательно туннелировать туда и обратно когерентным образом между двумя потенциальными ямами. Такая ситуация называется макроскопической квантовой когерентностью. Но если поле достаточно сильное, то система, в конечном счете, окажется захваченной более глубокой ямой. Для этого необходимо каким-то образом диссипировать избыточную энергию. Общая проблема макроскопической квантовой когерентности обсуждена в [275, 276].

Физически это явление проявляется следующим образом. В отсутствие магнитного поля, если потенциальные ямы достаточно глубоки, вероятность найти намагниченность направленной иначе, чем вверх или вниз, пренебрежимо мала. Вначале однодоменная частица находится с равной вероятностью в любом из этих состояний. Если диссипация пренебрежимо мала, когерентное туннелирование туда и обратно между двумя состояниями ведет к синусоидальдвухвременной ной зависимости корреляционной функции $C(t) = \langle M(t) M \rangle$ от времени. Частота ее осцилляции равна удвоенной частоте квантового туннелирования Р. Согласно формуле Кубо частотно-зависящая магнитная восприимчивость $\chi(\omega)$ есть не что иное, как фурье-образ C(t). Поэтому она должна обнаруживать резонанс на частоте 2*P*. Но на него сильно влияет диссипация.

Имеются различные возможности поведения C(t) при $t \rightarrow \infty$. Среди них следующие: 1) Резонанс "недодемпфирован", так что C(t) стремится к нулю, осциллируя. Тогда диссипация приводит лишь к уширению резонанса. 2) Резо-

нанс может быть "передемпфирован", и C(t) обращается в нуль без осцилляции. 3) C(t) сохраняет свое начальное значение во все последующие моменты времени, т.е. начальная ориентация намагниченности захватывается, что возможно только при T = 0.

Переключение — очень важный процесс и в антиферромагнеткках, причем в них квантовое туннелирование должно происходить гораздо более интенсивно: температура T_c кроссовера от режима термической активации к режиму туннелирования должна быть на два порядка выше, чем в ферромагнетиках [277]. Для его наблюдения нет необходимости в поле смещения.

Уже имеются экспериментальные данные, которые, возможно, подтверждают существование квантового туннелирования в малых частицах. В [278] при исследовании ферромагнитной частицы, содержавшей 10^6 спинов, был обнаружен резкий пик $\chi(\omega)$ при частоте ω_c , уменьшавшейся с уменьшением объема частицы. Качественно это согласуется с картиной квантового туннелирования, точно так же, как и температурная зависимость высоты пика: его высота растет при понижении температуры, выходя на плато при ~ 0,1 К. Однако численный анализ результатов [278], проведенный в [279], ставит под сомнение их соответствие теории макроскопического квантового туннелирования.

Более однозначны в этом отношении результаты [280], где исследовалась температурная зависимость коэрцитивной силы H_c малых частиц $Tb_{0,5} Ce_{0,5} Fe_2$. Анализ показывает, что при $T >> T_c$ сила H_c должна сильно зависеть от темпе-



Рис. 15. Зависимость коэрцитивной силы **Tb_{0, 5} Ce_{0, 5} Fe₂** от температуры при различных временах измерения **т** [280]

ратуры, а при $T \ll T_c$ она не должна зависеть от температуры. Оба эти режима наблюдались экспериментально (рис. 15) с температурой кроссовера T_c , равной 1,2 К. Оценка туннелирующего объема дает значение, много меньшее объема частицы, но много большее объема доменной стенки. Поэтому предполагается, что квантовое туннелирование состоит здесь в прыжке доменной стенки через

частицу. Доменная стенка появляется при $H \rightarrow H_c$, будучи, по-видимому, приколотой к поверхности частицы. Это означает, что она находится в метастабильном равновесии.

ПРИМЕЧАНИЯ

⁽¹⁾ Во избежание недоразумений необходимо подчеркнуть, что зависимость α (2.12) от *V* не имеет ничего общего с формальной зависимостью α (2.1) от *V*, обусловленной неоднозначностью выбора поверхности, разделяющей фазы (см. [9]). И дело не в том, что последняя зависимость очень слаба (~ (S/V)²): в однофазном случае понятие разделяющей поверхности вообще лишено смысла.

(2) По аналогии с g (2.6) величину γ в (2.16) можно было бы назвать поверхностным напряжением жидкости. Для жидкости в термодинамическом равновесии со своим паром поверхностные натяжение и напряжение совпадают друг с другом.

⁽³⁾ Их концентрация в типичных условиях, действительно, может намного превышать концентрацию атомов в паре, которая вблизи точки плавления у типичных металлов составляет всего лишь $10^6 - 10^{10}$ см⁻³ (раздел 2.3). Концентрация вакансий в объеме согласно [44] ~ 10^{19} см⁻³, условия же образования вакансий поверхности гораздо более благоприятны, чем в объеме.

(4) Чтобы получить члены $\sim \delta^{1/2}$ для сферы, следует провести усреднение $G(\delta)$ по значениям радиуса, лежащем в интервале шириной $\sim \lambda(\delta)$.

Авторы [43] ссылаются при этом на эксперименты Ю.Ф. Комника 1963—1964 годов по тонким пленкам. К сожалению, в книге [43] в ссылках на эти работы допущены опечатки, что затрудняет обращение к первоисточникам и выяснение причины столь гигантского эффекта. Ясно, однако, что он не может быть связан с давлением Лапласа. Судя по последним экспериментальным данным [68], относительное сжатие частиц Ag с $R \approx 50$ Å составляет всего лишь 0,2%, что вдвое меньше, чем получилось бы по формуле Лапласа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Петров Ю.И. // Поверхность, 1982. № 7. С.1.

- 2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. 4.1. М.: Наука, 1976.
- 3. Гиббс Дж. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
- 4. Herring C. II The Physics of Powder Metallurgy. New York .: Me Graw-Hill 1951.
- 5. Herring C. // Structure and Properties of Solid Surfaces. Chicago: The Univ. Chicago Press, 1953.
- 6. Shuttleworth R. // Proc. Phys. Soc. Ser.A, 1950. V.63, № 5. P.444.
- 7. Таблицы физических величин под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
- 8. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения М.: Мир, 1963. С. 291.
- 9. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
- 10. Марченко В.И., Паршин А.Я. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79, № 1. С. 257.
- [11] Андреев А.Ф., Компанеец Д.А. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61 № 12. С. 1971.
- 12. Андреев А.Ф., Косевич Ю.А. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81, № 4. С, 1435.
- 13. Косевич Ю.А. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81, № 6. С. 2247.
- 14. Stoneham A. // J. Phys. C. 1977. V.10, № 8. P.I 175.
- 15. Rappaz M., Chatelain A. // J. Phys. C. 1981. V.14. P. 4515.
- 16. Linford R., Mitchell L., Osgood C., Williams M. // Surf. Sci. 1989. V. 219, No. 1/2. P.341.
- 17. Payne M., Roberts N., Needs R., Needels M., Joannopoulos J. // Surf, Sci. 1989. V.211/212. P. 1.
- 18. Нагаев Э.Л. // Письма ЖЭТФ. 1988. Т. 48, № 8. С 441.
- 19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1989. С. 767
- 20. Nozieres P., Wolf D. // Zs. Phys. B. 1988. V. 70, No. 3. P. 399.
- [21] Ghez R. // Helv. Phys. Acta. 1968. V.41, No. 3. P.287.
- 22. Clemenger K. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32, No. 2. P. 1359.
- 23. Нагаев Э.Л. // ФТТ. 1933. Т. 25, № 5. С. 1439.

- 24. В.И. Горчаков, Э.Л. Нагаев, С.П. Чижик // ФТТ. 1988. Т.30, № 4. С. 1068.
- 25. Balian R., Block C. // Ann. of Phys. 1970. V. 60, No. 2. P. 401.
- 26. Недорезов С.С. // І ЖЭТФ. 1966. Т.51, № 3. С. 868.
- 27. Григорьева Л.К., Лидоренко Н.С., Нагаев Э.Л. Чижик С.П. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91, № 3.С. 1050.
- 28. Крещишина Л.Т., Нагаев Э.Л. //ФТТ. 1988. Т.30, № 6. С. 1763.
- 29. Snider D., Sorbello R. // Sol. State Commun. 1983. V.47, No. 10. P.845.
- 30. Jakubov J., Khrapak A., Pogosov V., Frigger S. // Ibidem. 1986. V.60, No. 4. P. 377.
- [31] Логосов В.В., Тригер С.А., Храпак А.Т., Якубов И.Т. // ФММ. 1987. Т. 63, № 5. С. 855.
- 32. Дигилов Р.М. // Поверхность. 1988. № 8. С. 73.
- 33. Ролдугин В.И. // Поверхность. 1985. № 2. С. 126.
- 34. Михеев Л.В. // Поверхность. 1987. № 11. С. 37.
- 35. Горчаков В.И., Григорьева Л.К., Нагаев Э.Л., Чижик С.П.// ЖЭТФ. 1987. Т. 93, № 6. С. 2090.
- 36. Горчаков В.И., Нагаев Э.Л. // Поверхность. 1988. № 11. С. 28.
- 37. Kresin V. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38, No. 6. P. 3741.
- 38. Martins J., Car R., Buffet J. // Surf. Sci. 1981. V. 106, No. 2. P. 265.
- 39. Fu C., Ohnishi S., Jansa H., Freeman A. //Phys. Rev. B. 1985. V. 31, No. 1. P. 168.
- 40. Ho R., Bohnen K. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 3446.
- [41] Chen P., Voter A. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 1308.
- 42. Frenken J., Huussen F., van der Veen J. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 401.
- 43. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.* Ультрадисперсные металлические среды. —М.: Атомиздат, 1977. С. 264.
- 44. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. С. 791.
- 45. Григорьева Л.К., Лидоренко Н.С., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. // ФТТ. 1987. Т. 29, № 5. С. 1517.
- 46. Морохов И.Д., Петинов В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф. // УФН. 1981. Т. 133, № 4. С. 653.
- 47. Григорьева Л.К., Лидоренко Н.С., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. // Поверхность. 1987. № 8. С. 131.
- 48. Григорьева Л.К., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. // ДАН СССР. 1987. Т. 294, № 6. С. 1398.
- 49. Григорьева Л.К., Лидоренко Н.С., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. // Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43, № 6. С. 290.
- 50. Крещишина Л.Т., Нагаев Э.Л. // Коллоид, ж. 1988. Т 50. С. 1105.
- [51] Burtscher H., Schmidt-Ott A. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 1734.
- Nielsen H., Anderson J., Petersen L., Adams D. //J. Phys. C. 1982, V. 15. P. L113; 1985. V. 17. P. 173.
- 53. Noonan J., Davis H. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 4349.
- 54. Adams D., Petersen L, Sorensen C. // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 1753.
- 55. Nepijko S., Pippel E., Waltersdorf J. // Phys. Slat. Sol. a. 1980. V. 61. P. 469.
- 56. Deutscher G., Gershenson M., Grünbaum E., Imry Y. // J. Vac. Sci. and Technol. 1973. V. 10. P. 697.
- 57. Yokozeki A., Stein G.// J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 2224.
- 58. Smart D., Boswell F., Corbett J. // Ibidem. 1972. V. 43. P. 4461.
- 59. Montana P., Purdum M., Snenoy J., Morrison T., Shulze W. // Surf. Sci. 1985. V. 156, No. 1. P. 228.
- 60. Cimino A., Porba P., Valigi M. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 409, No. 1. P. 152.
- [61] Vook R., Omooni M. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39, No. 10. P. 2471.
- 62. Moroz E., Bogdanov S., Ushakov V. //React. Kinet. and Catal. Lett. 1978. V. 9, No. 1. P. 109.
- 63. Гамарник М.Я. // ДАН УССР. 1982. № 4. С. 4
- 64. Лифшиц Е. М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. М.: Наука, 1978.
- 65. *Петров А.Е.* // Физикохимия ультрадисперсных систем. Тезисы докладов 2-й Всесоюзный конференции. Рига, 1989. С. 77.
- 66. *Нагаев Э.Л.* // Там же. С. 3.
- 67. Григорьева Л.К., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. // Там же. С. 22.
- 68. Гамарник М.Я., Сидорин Ю.Ю. // Там же. С. 48: Поверхность. 1990, № 4. С. 124.
- 69. Гамарник М.Я. // Там же. С. 57; Phys. Stat. sol b. 1989. V. 156. P. Kl.
- 70. Зубов В.И. // [65]. С. 6.
- [71] Зубов В.И., Третьяков Н.П., Ермолаев Ю.Г. // Там же. С. 24.
- 72. Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Дукаров С.В., Зильберварг В.Е., Ларин В.И., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. // ФТТ, 1989. Г. 31, № 5. С.13.
- 73. Борзяк П.Г., Горбань С.А., Григорьева Л.К., Нагаев Э.Л., Непийко С.А., Чижик С.П. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 623.
- 74. Ванин А.И., Тулуб А.В. // ФТТ. 1987. Т. 29, № 7. С. 1955.
- 75. Борзяк П.Г., Катрич Г.А., Самойлов В.С. //Диспергированные металлические пленки. —Киев:
ИФ АН УССР, 1976. — С. 90.

- 76. Tanaka S., Sugano S. // Phys. Rev. Б. 1986, V. 34, No. 10. P. 6880.
- 77. Tanaka S., Sagano S. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34, No. 2. P. 740.
- 78. Kubo R. //J. Phys. Soc. Japan. 1962. V. 17. P. 975.
- 79. Горьков Л.П., Элиашберг Г.М. // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. С. 1407.
- 80. Ефетов К.Б. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 833.
- [81] Denton R., M'uhlschlegel B., Scalapino D. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. P. 707; Phys. Rev. B, 1973. V. 7. P. 3589.
- 82. Barojas J., Cota E., Blaisten-Barojas E. et. al. // Ann. of Phys. 1977. V. 107. P. 95; J. de Phys. Colloq. 1977. T. 38. P. C2-129.
- 83. Ratcliff R. // Multivariate Analysis V/EdR. Krishnaiah Amsterdam: North-Holland, 1980.
- 84. Molchanov S.A. // Commun. Math. Phys. 1981. V. 78. P. 429.
- Wigner E. // Ann. Math. 1951. V. 53. P. 36; 1955. V. 62. P. 548; 1957. V. 65. P. 203; 1958. V. 67. P. 325.
- 86. Pfeifer P. // Appl. Surf. Sci. 1984. V. 18, No. 1/2. P. 146.
- 87. Pfeifer P., Avnir D. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79, No. 7. P. 3558.
- 88. Pfeifer P., Avnir D., Farin D. //Surf. Sci. 1983. V. 126, P. 569.
- 89. Romen D., Gomez A., Perez-Ramirez et al. // Phys. Rev. Lett. 1986. V.57, No. 20. P. 2552.
- 90. Perez O., Romen D., Yacaman M. // Appl. Surf. Sci. 1982. V. 13, No. 3/4. P. 402.
- [91] Yacaman M., T. Ocana Z. // Phys. Stat. Sol. a. 1977. V. 42, No. 2. P. 571.
- 92. Krakow W., Ast D. // Surf. Sci. 1976. V. 58, No. 2. P. 485.
- 93. Drechsler M., Domingues J. // Surf. Sci. 1989. V. 217, No. 3. P. L406.
- 94. Nakamura M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40, No. 4. P. 2549.
- 95. Mandelbrot B. The Fractal Geometry of Nature. San Francisco: Freeman, 1982.
- 96. Ajayan P., Marks L. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 585.
- 97. Ajayan P., Marks L. II Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 279.
- 98. Hoare M., Pal. P. // J. Cryst. Growth. 1972. V. 17. P. 77.
- 99. Berry R., Jellenik J., Natanson G. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 919.
- 100. Schmidt-Ott A., Burtscher H. // Europhys. News. 1984. V. 15, No. 11/12. P. 6.
- [101] Ogawa S., Ino S., Kato T., Oata H. // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V. 21. P. 1963.
- 102. Ino S. // Ibidem. 1967. V. 27. P. 941.
- 103. Marks L., Home A. // Phil. Mag. A. 1984. V. 49. P. 81.
- 104. Jijima S., Ichihashi T. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 616.
- 105. *Непийко С.А.* Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наукова думка, 1985.
- 106. Montana P., Shenoy G., Alp E. et. al. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 2076.
- 107. Гамарник М.Я. // ФТТ. 1988. Т. 30. С. 1399.
- 108. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984.
- 109. Weyl H. // Nachr. Akad. Wiss. Gottingen. 1911. S. 110.
- 110. Федосов Б.В. // ДАН СССР. Сер. мат. 1964. Т. 175. С. 536.
- [111] Brownell F. // J. Math. Mech. 1957. V.6. P. 119.
- 112. Preijel A. // Ark. Mat. 1952. V. 2. P. 553.
- 113. Baltes H., Hilf E. // Sol. State Commun. 1973. V. 12. P. 369.
- 114. Eckhardt W., Lautenschläger R. //J. de Phys. Suppl. 1977. T. 38. P. C2-139.
- 115. Kristensen W., Jensen E., Cotterill R., // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 416.
- 116. Montroll E. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 183.
- 117. Lautenschläger R. // Sol. State Commun. 1975. V. 16. P. 1331.
- 118. Каллауэй Дж. Теория энергетической зонной структуры. М.: Мир, 1969.
- 119. Apai G., Lee S.-T., Mason F. // Sol. State Commun. 1981. V. 37. P. 213.
- 120. Kreibig U. // Ibidem. 1978. V. 28. P. 767.
- [121] Rademann R., Kaiser B., Even U. et al.// Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 2319.
- 122. Parks J., McDonald S. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2301.
- 123. Mason M., Lee S.T., Apui G. et al. // Ibidem. 1981. V. 47. P. 730.
- 124. Lübcke M., Sonntag B., Niemann W. et al // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 5184.
- 125. Niemann W., Malzfeldt W., Robe P. et al. // Ibidem, 1987. V. 35. P. 1099.
- 126. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
- 127. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982.
- 128. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.И. Физические явления в ультрадисперсных средах. —

М.: Энергоатомиздат, 1984.

- 129. Halperin W. // Rev. Mod. Phys. 1986. V. 58. P. 533.
- 130. Perenboom J., Wyder P., Meier F. // Phys. Rep. 1981. V. 78. P. 173.
- [131] Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
- 132. Smith J. // Am. Inst. Aeronaut, and Astronaut. J. 1965. V. 3. P. 648.
- 133. Wood D. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 749.
- 134. Van Staveren M., Brom H., de Jongh L. et al // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 7749.
- 135. Perdew J. // Ibidem. 1988. V. 37. P. 6175.
- 136. Wood D. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 748.
- 137. Чижик С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К и др. //ЖЭТФ. 1986. Т. 88. С. 1706.
- 138. Лифшиц И.М., Азбель М.Я., Каганов М.И. Электронная теория металлов. М.: Наука, 1971. С. 415.
- 139. De Heer W. et al. // Phys.Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 1805.
- 140. Upparini E., Stringari S. // Ibidem. 1989. V. 63. P. 570.
- [141] Богомолов В.Н. // Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 1980.
- 142. Bogomolov V.N. // Physica B. 1981. V. 107. P. 89.
- 143. Гегузин И.И. // Письма ЖЭТФ. 1981. Т. 33. С. 584.
- 144. Kimura R., Bendow S. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1359.
- 145. Perdevf J. //I Phys. Rsv. B. 1977. V. 16. P. 1525.
- 146. Chizhov P. E., Rostigov A.N., Petinov V.J. // Sol. State, Commun. 1982. V. 42. P. 323.
- 147. Binder K, Rauch H., Wildpaner V. // J. Phys. and Chem. Sol. 1970. V. 31. P. 391.
- 148.a) Meier F., Wyder R. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 50. P. 181.
- б) Lewis R. // Sol. State Commun. 1970. V. 8. Р. 1923.
- 149. Carter J., Sinfelt J. // J. Catalysis. 1968. V. 10. P. 134.
- 150. Brown Jr. W. II J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 993.
- [151] Афанасьев А.М., Маныкин Э.А., Онищенко Э.В. // ФТТ. 1972. Т. 14. С. 2505.
- 152. Frei E., Strikman S., Treves D. // Phys. Rev. 1957. V. 106. P. 446.
- 153. Kobayashi S., Katsumoto S. // J. Phys. Soc. Japan. 1987. V. 56. P. 2256.
- 154. Komori F., Goto T., Wage K. et al. // Ibidem. 1988. V. 57. P. 3868.
- 155. Dimon P., Sinha S., Weitz D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 595.
- 156. Лифини И.М., Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем. М.: Наука, 1987.
- 157. Ientsch T., Drachsel W., Block J. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. P. 144.
- 158. Sattler K., Muhlbach J., Echt O. et al. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 160.
- 159. Pfan P., Sattler R., Pflaum R. et al. //Phys. Lett. A. 1984. V. 104. P. 262.
- 160. Hoareau A. Melinon P., Cabaud B. // J. Phys. B. 1985. V. 18. P. 1731.
- [161] Tomanek D., Mukherjee S., Benneman K. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 665.
- 162. Mukherjee S., Bennemann K. // Surf. Sci. 1985. V, 156. P. 580.
- 163. Bennemann K. // Zs. Phys. B. 1985. V. 60. P. 161.
- 164. Mukherjee S., Totnanek D., Bennemann K. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 119. P. 241.
- 165. Jakubov J., Khrapak A., Podlubny L. et al. // Sol. State Commun. 1985. V. 53. P. 427.
- 166. Iniguez M., Alonso J., Aller M. et al. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 2152.
- 167. Knight W., Clemenger K., de Heer W. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2141.
- 168. Khight W., Clemenger, deHeer W. et al. // sol. State Commun. 1985. V. 53. P. 445.
- 169. Chou M., Cleland A., Cohen M. // Sol. State Commun, 1984. V. 53. P. 645.
- 170. Iniguez M., Alonso J., Balbas L. // Ibidem. 1986. V. 57. P. 85.
- [171] Chou M., Cohen M. //Phys. Lett. A. 1986. V. 113. P. 420.
- 172. Johnson D., Benfield R., Edwards P. et al. // Nature. 1985. V. 314. P. 231.
- 173. Herrmann A., Schumacher E., Wöste L. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 227.
- 174. Ishii J. // Scl. State Commun. 1987. V. 61. P. 227.
- 175. Ishii J., Olmishi S., Sugano S. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P, 5271.
- 176. Schmidt-Oti A., Schurtenberger P., Siegmann H. //Phys.Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1284.
- 177. Schulze W., Winter B., Golenfeld J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 12937.
- 178. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1963, V. 136. P. 864.
- 179. Хоконов Х. Б., Дигилов Р.М., Орквасов Ю. А. и др. // Поверхность. 1982. Т. 1, № 17. С. 37.
- 180. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
- [181] Dynkov V., Kolomeytsev M., Nepijko S. // Microscopica Acta, 1978. V. 80. P. 367.
- 182. Zeller H., Giaeverjf // Phys. Rev. 1969. V. 181, P. 789.
- 183. Ho T. II Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 2060.

- 184. Ben-Jacob E., Mottola E., Schön G. //Ibidem. P. 2064.
- 185. Cavicchi R., Silsbee R. // Ibidem. 1984. V. 52. P. 1453.
- 186. Cavicchi R., Silsbee R. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 706.
- 187. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа, 1978.
- 188. Bond G. // Surf. Sci. 1985. V. 156. P. 966.
- 189. Nagaev E.L. // Surf. Sci. 1991. V. 243. P. 252; Phys. Stat. Sol. b. 1991. V. 167. P. 381.
- 190. Нагаев Э.Л. //Поверхность. 1993 (впечати).
- [191] Burkov S. //J. de Phys. 1985. T. 46. P. 317.
- 192. Pokrovskii V.L., Talapov A.L // Phys. Rev. Lett. 1979. V, 42. P. 65.
- 193. Jayaprakash C., Rottman C., Saam W. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 6549.
- 194. Rottman C., Wortis M. // Phys. Rep. 1984. V. 103. P. 59.
- 195. Большов Л.А., Покровский В.Л., Уймин Г.В. // Письма ЖЭТФ. 1983. Т. 39. С. 145.
- 196. Kashuba A., Pokrovskii V. // Zs. Phys. B. 1990. V. 78. P. 289.
- 197. Ino S. // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V. 21. P. 346.
- 198. Ono S. // Ibidem. 1969. V. 27. P. 941.
- 199. Зубов В.И., Морохов И.А., Третьяков Н.П. // Поверхность 1990. № 3. С. 20.
- 200. Горчаков В.И., Нагаев Э.Л. // ЖЭТФ. 1991. Т. 99. С. 1518.
- [201] Blatter F., Blayzey K. // Zs. Phys. D. 1991. V. 18. P. 427.
- 202. Нагаев Э. Л. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 1442.
- 203. Dyson F. /J. Math, Phys. 1962. V. 4. Pp. 140, 157, 166.
- 204. Mehta M., Dyson F. // Ibidem. 1963. V. 4. P. 713.
- 205. Заславский Г. М. // ЖЭТФ 1977. Т. 73. С. 2089.
- 206. Нагаев Э.Л. // ФТТ. 1990. Т. 32. С. 2719.
- 207. Rottman C., Wortis M., Heurand J., Metois J. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1009.
- 208. Mitome M., Takayanagi, Y. Tanishim // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 7238.
- 209. Kimoto K, Nishida J. // J. Phys. Soc. Japan. 1967, V. 22. P. 744.
- 210. Гладких Н.Т., Хоткевич В.Н. // Укр. физ. ж. 1971. Т. 16. С. 1429.
- [211] Hori A. // Chem and Eng. Rev. 1975. V. 7. P. 23.
- 212. Fujime S. // Japan. J.Appl. Phys. 1966. V. 5. P. 1029.
- 213. Нагаев Э. Л. // ФТТ. 1989, Т. 31, № 4. С. 55.
- 214. Farby R., Ziemann P., Cattleman Q. // Zs. Phys. D 1989. V. 14. P. 353.
- 215. Bjornholm S., Borggren J., Echt O. et al. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 627.
- 216. Knight W., Clemenger K., de Heer W. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2141.
- 217. Knight W., Clemenger K., de Heer W. // Sol. Stole Commun. 1985. V. 53. P. 445.
- 218. Mitome M., Takayanagi K., Tanishiro Y. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 7238.
- 219. Eberhardt W., Fayet P., Cox D. et al. // Phys.Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 780.
- 220. First P., Stroscio J., Dragoset R. et al. // Ibidem. 1989. V. 63. P. 1416.
- [221] Schriver K., Persson J., Honea E. et al. // Ibidem. 1990. V. 64. P. 2539.
- 222. Hwang R., Schroder J., Gulther L. et. al. // Ibidem. 1991. V. 67. P. 3279,
- 223. Lin B., Ding J.// Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 7432.
- 224. Sindzingre P., Ceperley D., Klein M. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 1871.
- 225. Li Y., Reifenberger X., Choi E. et al. // Surf. Sci. 1991. V. 250. P. 1.
- 226. Гладких Н.Т., Хоткевич В.Н. Диспергированные металлические пленки. Киев: ИФ АН УССР, 1976.
- 221. Морозов Ю.Г., Костыгов А.Н., Петров А.Е. // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 1394.
- 228. Морозов Ю.Г., Костыгов А.Н., Петинов В.И. и др. // ФНТ. 1975. Т. 1. С. 1407.
- 229. Gamarnik M. Ya. // Phys. Stat. Sol. b. 1990. V. 161. P. 457.
- 230. Hamasaki M., Adachi T., Wakayama S. et.al. // J Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 3987.
- [231] Schroder D., Nininger R. // Phys. Rev. Lett 1967. V. 19. P. 632.
- 232. Needs R., Godfrey M., Mansfield M. //Surf.Sci. 1991. V. 242. P. 215.
- 233. Pawlow P.// Zs. Phys.Chem. 1909. V. 65. P. 1.
- 234. Takagi M.// J.Phys.Soc.Japan. 1954. V. 9. P. 359.
- 235. Sayama Y.// Proc.Phys.-Math.SocJapan 1941. V. 23 P. 869.
- 236. Wronsky C.// Brit.Appl.Phys. 1967. V. 18. P. 1731.
- 237. Coombes. C.// J.Phys. C.1972. V. 2, P. 441.
- 238. Gladkikh N.T., Niedermayer R., Spiegel K. // Phys.Stat. Sol. 1966. V. 15. P. 181.
- 239. Бойко Б.Т., Пугачев А.Т., Братыхин В.М. //ФТТ. 1968. Т. 10. С. 3567.

- 240. Castro T., Reifenberger R., Choi E. et al. // Phys.Rev.B. 1990. V. 42. P. 8548.
- [241] Buffat P., Borel J. // Phys.Rev.A. 1976. V. 13. P. 2287.
- 242. Ercolessi F., Andreoni W., Tosatti E.// Phys.Rev.Lett. 1991. V. 66. P. 911.
- 243. Carnevali P., Ercolessi F., Tosatti E.// Phys.Rev.B. 1987. V. 36. P. 6701.
- 244. Trayanov A., Tosatti E.// Phys.Res.Lett. 1987. V. 59. P. 2207.
- 245. Frenken J., van der Veen J.// Ibidem. 1985. V. 54.P. 134.
- 246. Frenken J., Marel P., van der Veen J.// Phys.Rev.B. 1986. V. 34. P. 7506.
- 247. Zhu D.-M., Dash J.// Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2959.
- 248. Krim J., Coulomb J., Bouzdi J.// Ibidem. 1987. V. 58. P. 383.
- 249. McRae E., and Malic R.// Ibidem. P. 1437.
- 250. Zhu D.-M., and Dash J.// Ibidem. 1988. V. 60. P. 432.
- [251] Berry R., Jellinek J., Natanson G.// Phys. Rev. A. 1984. V. 30. P. 919.
- 252. Berry R., and Wales D.// Phys.Rev.Lett. 1989. V. 63. P. 1156.
- 253. Hahn M., and Whetten R.// Ibidem. 1988. V. 61. P. 1190.
- 254. Bovin J., Wallenberg R., Smith D.// Nature. 1985. V. 47. P. 317.
- 255. Ekardt W., Penzar Z.// Phys.Rev. B. 1988. V. 38. P. 4273.
- 256. Strässler S., Rice M., Wyder P.// Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 1575.
- 257. Sivan U., Imry Y.// Ibidem. 1987. V. 35. P. 6074.
- 258. Lang N.// Sol State Phys. 1973. V. 28. P. 225.
- 259. Euen P., Foxman E., Meirav U. et al. //Phys.Rev.Lett. 1991. V. 66. P. 1926.
- 260. Матвеев К.А.// ЖЭТФ. 1991. Т. 99. С. 1598.
- [261] Аверин Д.В., Коротков А.Н.// ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 1393.
- 262. Шикин В.Н.// Письма ЖЭТФ. 1991. Т. 54. С. 270.
- 263. Grabert H.// Zs.Phys.B. 1991. V. 85. P. 319.
- 264. Devoret M., Esteve D., Grabert H. et al. // Phys.Rev.Lett. 1990. V. 64. P. 1824.
- 265. Harrisvn M. et al. // J.Sol.State Chera. 1984. V. 54. P. 330.
- 266. Blazey K. et al. // Europhys.Utt. 1987. V. 4. P. 857.
- 267. Edmonds R., Harrison M., Edwards P.// Ann.Rep.Prog.Chem. 1985. V. 82. P. 265.
- 268. Blatter F., Blazey K.// Zs. Phys. D. 1991. V. 18. P. 427.
- 269. Akoh H,, Tasaki A.// J.Phys.SocJapan. 1977. V. 42. P. 791.
- 270. *Erata E., Mishima K. Kita E. et al.*// Proc. of Intern. Conference on Magnetism. Edinburgh, 1991. Pt. 3.P. 1589.
- [271] DeHeer W., Milani P., Chatelain A.//Phys.Rev.Lett. 1988. V. 65. P. 488.
- 272. Bucher J., Douglass D., Bloomfield L. // Ibidem. 1991. V. 66. P. 3052.
- 273. Douglass D., J. Bucher, L. Bloomfield // Ibidem. 1992. V. 68. P. 1774.
- 274. Chudnovsky E., G'unther L.// Ibidem. 1988. V. 60. P.651.
- 275. Legget A.// Rev.Mod.Phys. 1987. V. 59. P. 1.
- 276. Овчинников Ю.Н.// ЖЭТФ 1989. Т. 94. С. 346.
- 277. Barbara B., Chudnovsky E.// Phys.Lett. A 1990. V. 145. P. 205.
- 278. Amhalom D., McCord M., Grinstein G.// Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 783.
- 279. Günther L.// Phys.World. Dec. 1990. V. 28.
- 280. Paulsen G., Sampaio L., Barbara B. et al. // Phys.Lett.A. 1991. V. 161. P. 319.
- [281] Klein W., Leyvraz F.//Phys, Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2845.
- 282. Molchanov S.A.// Commun.Math.Phys. 1981. V. 78. P. 429.

Статья поступила 22.11.89 г., после доработки 22.04.92 г.