Письма в ЖЭТФ, том 48, вып. 8, стр. 441 – 443 25 октября 1988 г.

РАЗМЕРНЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ ФОРМЫ И ЭНЕРГИИ ФЕРМИ ПОЧТИ СФЕРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Э.Л.Нагаев

Жидкие металлические частицы имеют эллипсоидальную форму с эксцентриситетом, осциллирующим с ростом их размера. Их энергия Ферми обнаруживает гигантские квазистохастические размерные осцилляции.

В этой работе по будет показано, что кроме хорошо известных размерных осцилляций термодинамических величин возможны и размерные осцилляции совершенно иного типа – формы частиц. 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 $2l(l+1)$ – кратно вырожден по проекции момента m, а с учетом того, что радиус частицы R велик по сравнению с электронной длиной волны k^{-1}, типичное орбитальное число l имеет порядок kR. Поэтому возникает возможность уменьшить электронную энергию частицы с частично заполненным верхним уровнем, понизив ее симметрию.

С ростом числа электронов N в частице, 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 $E_{nl}(R)$ 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 осцилляций 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 μ/k_FR, где μ и k_F – энергия и импульс Ферми, При $\mu \sim 10$ эВ, $k_FR \sim 10$ это расстояние составляет $10^3 - 10^4$ К. Ситуация становится еще более благоприятной, если учесть, что малые металлические частицы можно переохладить на 30 – 50 % по сравнению с температурой кристаллизации [1].

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 осцилляций μ в пленках, описанных в [2], 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 E_{nl} при малых ее значениях [3]. То же самое остается в силе и при больших ее значениях. Роль двух независимых переметров 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} – n-ый корень функции Бесселя $J_{l+1/2}(x)$. Пользуясь общим выражением для ρ_{ln}, получаем при $l \gg 1$

$$\rho_{ln} \approx \pi n + \pi l/2, \qquad (n \gg l), \tag{1}$$

$$\rho_{ln} \approx l\{1 + 2^{-1/3}(3\pi n/2l)^{2/3}\}, \qquad (n \ll l). \tag{2}$$

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 $\mu = \rho^2_{l_F n_F}/2m^* R^2$ в этом интервале значений R уменьшается на величину $\delta\mu \sim \mu\delta R/R \sim \mu(k_F R)^{-3}$ (m^* – эффективная масса электрона).

С дальнейшим ростом R уровень Ферми скачком возрастает, поскольку начинает заполняться более высокий энергетический уровень. Согласно (1, 2) преимущественно заполняются состояния с $n < l$, и поэтому значение l_F, соответствующее μ, имеет порядок $k_F R$. Наибольшая величина скачка μ 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. При конечных, но достаточно низких температурах осцилляции μ сохраняются.

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 частицы. Тогда главные оси эллипсоида равны $c = R(1 + 2\epsilon)$ и $a = b = R(1 - \epsilon)$, а прирост площади поверхности вследствие деформации равен

$$\delta S = \frac{14}{5}\epsilon^2 S_0, \qquad S_0 = 4\pi R^2. \tag{3}$$

Изменение кинетической энергии электронов при такой деформации приведено в (3):

$$\delta E_{nlm} = \frac{\epsilon l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)}\left[\frac{3m^2}{l(l+1)} - 1\right]E_{nl}. \tag{4}$$

Если в верхней оболочке находится $2(2m_0 + 1)$ электронов, то из (3, 4) получается:

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

Как видно из (5), деформация соответствует вытянутому эллипсоиду вращения ($\epsilon > 0$). С ростом радиуса ϵ (5) уменьшается как $m_0/S_0 \sim 1/R$. При $\alpha = 60$ эрг/см^2 (как у жидкого Cs), $R = 50$ А, $\mu \approx 5$ эВ, $\nu = 10^{22}$ см$^{-3}$, если $m_0 \approx l_F/\sqrt{3}$, ϵ достигает 10%.

По-видимому, проще всего обнаружить размерно-зависящую деформацию малых частиц прямыми электронно-микроскопическими методами, точность которых при приведенной выше оценке ϵ для этой цели вполне достаточна. Экспериментально удобно поместить ансамбль малых частиц на не смачиваемую ими подложку, практически не меняющую их форму.

Деформацию частиц можно обнаружить и оптическими методами, например, по анизотропии рассеяния света частицами в плазме или жидкости, находящихся во внешнем электрическом поле F. Если поле параллельно оси i, то наведенный им дипольный момент P_i обратно пропорционален коэффициенту деполяризации вдоль этой оси $n^{(i)}$ [4]. Вдоль длинной оси $n^{(i)}$ минимален:

$$n^{(x)} = n^{(y)} = \frac{1}{3}\,(1 + \frac{6}{5}\,\epsilon), \qquad n^{(z)} = \frac{1}{3}(1 - \frac{12}{5}\,\epsilon). \tag{6}$$

Поэтому частицы в поле стремятся ориентироваться длинными осями вдоль него. Так как разность энергий конфигураций $\mathbf{F} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{F} \perp \mathbf{c}$ имеет порядок $\epsilon F^2 R^3$, то при $T \sim 300$ К и $R \sim 100$ A для ориентации, близкой к полной, требуются поля $\sim 10^5$ В/см.

Так как сечение рассеяния света пропорционально P^2, то согласно (6) ансамбль ориентированных частиц рассеивает свет, распространяющийся вдоль их большой оси сильнее, чем вдоль малой. Относительная разность сечений рассеяния под прямым углом в этих двух случаях составляет $36\epsilon/5$, т. е. анизотропия рассеяния почти на порядок превышает анизотропию формы частиц.

Литература

1. *Чижик С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К. и др.* ЖЭТФ, 1986, 88, 1706.
2. *Лифшиц И.М., Азбель М.Я., Каганов М.И.* Электронная теория металлов. М.: Наука, 1971, с. 415.
3. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1974, с. 752.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982, с. 620.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
источников тока
НПО "Квант"

Поступила в редакцию
2 июля 1988 г.
После переработки
5 сентября 1988 г.