УДК 548.12

В. А. Лиопо, д-р. физ.-мат.наук, проф., **Е. В. Овчинников**, канд. техн. наук, доц.,
В. А. Струк, д-р.техн. наук, проф., **А. Л. Ситкевич,** аспирантка**,**
А. В. Никитин, канд. техн. наук, доц.
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь
Тел./факс. +375(152) 484421, e-mail:ovchin_1967@mail.ru

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Параметры физических свойств вещественных объектов являются табулированными величинами, которые собраны в различных справочниках. Считается, что значения этих параметров не зависит от размера объектов. Однако, многочисленные эксперименты различных исследователей говорят о том, что при размерах объектов в наномасштабном диапазоне численные значения параметров свойств начинают отличаться от значений этих параметров для крупных объектов. Следовательно, метод наносостоянием и крупной (объемной) фазой существует размерная граница L_o. Если размер объекта $r<L_o$, то параметры физических свойств (S) не зависит от r, то есть соответствуют табличным значениям. При $r<L_o$ выполняется условие S=S(r). Граница Lo не является резкой. Чем сильнее указанные неравенства, тем ярче проявляются свойств соответствующего состояния. В теории теплоемкости (C_V) обнаружено, что существует температурная граница Θ_D, называемая дебаевской температурой, которая определяет применимость различных теоретических описаний термодинамических процессов. При $T>\Theta_D$,C_V не зависит от температуры. Если $T<\Theta_D$, то C_V монотонно уменьшается до нуля. Для анализа C_V при $T>\Theta_D$ применимы методы классической термодинамики. При $T<\Theta_D$ необходимо привлечение методов квантовой физики. Работа может представлять интерес в области создания композитов с наноразмерными модификаторами. Наряду со структурно-химическими характеристиками наномодификаторов на их свойства оказывают влияние размер частиц.

Ключевые слова: *атомы, температура Дебая, наночастица, уравнение Шредингера, соотношение Шредингера.*

V. A. Liopo, E. V. Ovchinnikov, V. A. Struk, A. L. Sitkevich, A. V. Nikitin

INFLUENCE OF DIMENSIONAL FACTORS ON ELECTRONIC PROPERTIES OF METALS

Parameters of physical properties of material objects are the tabulated sizes which are brought together in various directories. It is considered that values of these parameters does not depend on the extent of objects. However, numerous experiments of various researchers say that at the extent of objects in a nanolarge-scale range numerical values of parameters of properties start to differ from scale for large objects. Therefore, the method a nanocondition and a large (volume) phase exists dimensional border L_o. If extent of object $r<L_o$, that parameters physical thec TV (S) does not depend from r, that is correspond to tabular values. At $r<L_o$ the condition is satisfied S=S(r). Border Lo is not sharp. The more strongly the specified inequalities, the are more brightly shown properties of the corresponding condition. In the thermal capacity theory (C_V) it is revealed that there is a temperature border Θ_D, called in debayevsky temperature which defines applicability of various theoretical descriptions of thermodynamic processes. At $T>\Theta_D$, C_V does not depend on temperature. If $T<\Theta_D$, that C_V decreases to zero. For the analysis With$_V$ at $T>\Theta_D$ methods of classical thermodynamics are applicable. At $T<\Theta_D$ attraction of methods of quantum physics is necessary.

This conclusion will well be coordinated with results of pilot studies of dependences of numerical values of parameters of physical properties from the size of particles of substance which are described in the published scientific works of various researches. Work can be of interest in the field of creation of composites with nanodimensional modifiers. Along with structural and chemical characteristics of nanomodifiers their properties influence the size of particles.

Keywords: *atoms, temperature of Dibai, nanoparticle, Schrödinger’s equation, Schrödinger’s ratio.*

Введение.

На физические свойства и технологические характеристики веществ оказывают влияние не только их структурно-химические особенности и среда, в которой находится это вещество, но и размер изготовленных из него объектов. До некоторого размера L_0 численные значения параметров свойств от размера (r) не зависят. При $r<L_0$ эти значения начинают меняться. Значение L_0 является размерной границей между макросостоянием и нанофазой. Чем сильнее неравенства $r<L_0$ или $r>L_0$, тем в большей мере проявляются отклики параметров (S) на размер образца: в макросостоянии S=const, в нанофазе - S=S(r).

Дебаевские параметры. В теории теплоемкости Дебая имеется температурная граница θ_D (температура Дебая или характеристическая температура). Если температура $T>\theta_D$, то для описания механизма физических процессов в веществе можно использовать методы классической физики. Применима и одноэлектронная модель свободного электрона (модель «электронного газа»). При $T<\theta_D$ требуются методы квантовой механики в модели «электронного желе». Дебаевской температуре сопоставляются и другие дебаевские параметры: частота $(\omega$ и $\nu)_D$, импульс (p_D), длина (λ_D) и энергия (E_D). Эти параметры взаимосвязаны условием:

$$E_D = h\nu_D = \hbar\omega_D = k\,Q_D = \frac{(p_D)^2}{2m} = \frac{h^2}{2m(\lambda_D)^2}, \qquad (1)$$

где h, ħ – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, m – масса электрона.

Величина λ_D и является размерной границей между макро- и наносостояниями. Этот вывод полностью согласуется с результатами изучения зависимостей параметров физических свойств от размера [1-3]. Зависимость параметра $L_0=\lambda_D$ от других дебаевских параметров вытекает из условий (1). Учитывая, что на каждую степень свободы приходиться энергия $E_{D/3}$, получим:

$$\lambda_D = \frac{h\sqrt{1.5}}{\sqrt{mE_D}} \qquad (2)$$

При энергии $E=E_D$ значение λ_D находится в нанодиапазоне.

Условие (1) и (2) получены на основе анализа поведения фононов. Вывод о влиянии размерного фактора на энергетическое состояние объекта можно сделать и непосредственно из традиционных теорий квантовой механики электрона.

Уравнение Шредингера. Для описания поведения электрона в наночастице используем следующую модель:

1. Анализируется движение электрона вдоль оси OX. Размер частицы вдоль OX равен d.
2. Потенциал в частице имеет усредненное значение U, которое принято за начало отсчета энергии.
3. Электрон не может выйти за пределы частицы.
4. Вещество частицы изотропное.

В рамках этой модели на одну степень свободы приходится $E_x=E/3$, где E кинетическая энергия электрона. Уравнение Шредингера в рамках принятой модели имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dX^2} = E\Psi \qquad (3)$$

Граничные условия: Ψ(0)=Ψ(d)=0.

Обозначим $\frac{2mE}{\hbar^2}=q^2$, тогда (3) примет вид:

$$\frac{d^2\Psi}{dX^2}+q^2\Psi=0 \quad (4)$$

Из возможных решений этого уравнения Ψ_1~sinqx, Ψ_2~cosqx, Ψ_3~expiqx начальным условиям удовлетворяет функция Ψ_1(x).

Следовательно,

$$\Psi(0)=\Psi(d)=\sin qd=0 \quad (5)$$

Тогда, учитывая условие (4), получим:

$$qd=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}d=2\pi n \quad (6)$$

Или:

$$d=\left(\frac{h}{\sqrt{2mE}}\right)_{n=1} \quad (7)$$

Для минимальной энергии электрона функция d=Ф(E) совпадает с условием (2), если $E=E_D$.

Теорема Блоха и условие Борна-Кармана. Электроны в кристалле, как и в других атомно-молекулярных системах, описываются уравнением Шредингера (3), а также подчиняются законам решеточной симметрии. Для одномерного случая справедливы уравнения:

$$\hat{H}\Psi(x)=E\Psi(x) \quad (8)$$

$$\hat{T}\Psi(x)=\Psi(x+n) \quad (9)$$

где $\hat{H}$ – оператор Гамильтона(оператор полной энергии), $\hat{T}$ – оператор трансляции. Координата x задана в кристаллографической системе, в которой период решетки принят за единицу измерения,n – целое число.

Из условия (9) не следует, что волновая функция Ψ(x) является собственной функцией оператора, $\hat{T}$ но является таковой для оператора $\hat{H}$. Если удастся доказать, что Ψ(x) является собственной функцией $\hat{T}$, то можно найти его собственное значение С, так как в этом случае:

$$\hat{T}\Psi(x)=C\Psi(x) \quad (10)$$

Для определения условий (10) требуется доказать, что операторы $\check{T}$ и $\hat{H}$ коммутативны:

$$\hat{T}\hat{H}=\hat{H}\hat{T} \quad (11)$$

Рассмотрим последовательность преобразований в соответствие с уравнением (9):

$$\hat{T}\cdot\hat{H}\cdot\Psi=\hat{T}\cdot E\Psi=E\hat{T}\Psi=E\Psi(x+n)=\hat{H}\Psi(x+n)=\hat{H}\hat{T}\Psi \quad (12)$$

То есть получено условие (11). Следовательно, Ψ(x) является собственной функцией оператора $\hat{T}$ (см. (10)). Из определения оператора $\hat{T}$ следует, что:

$$|\Psi(x+n)|^2=|C\Psi(x)|^2=|\Psi(x)|^2 \quad (13)$$

Отсюда:

$$|C|^2=1. \quad (14)$$

Величина С, во-первых, является собственным значением оператора $\hat{T}$, то есть не зависит от координаты x. Во-вторых, она должна учитывать периодичность потенциала. Это значит, что:

$$C=\exp(ikna) \tag{15}$$

Это выражение называют блоховской волной. Таким образом, волновая функция электрона в поле периодического потенциала с периодом решетки *a* имеет тот же вид, что и Ψ(x) для свободного электрона, но амплитуда волновой функции модулирована волной Блоха.

Величина $a\cdot n_x=L_x$ определяет размер кристалла вдоль оси x. Из условий (10,13 - 15) следует, что:

$$k\cdot n\cdot a=2\pi\cdot m_x \tag{16}$$

при любых целых n_x и m_x.

Откуда:

$$k_x=2\pi\frac{m_x}{n_x\cdot a} \tag{17}$$

При $(m_x)_{max}=N$ расстояние между двумя значениями волнового вектора в его пространстве равно:

$$\Delta k=\left(\frac{m_x+1}{N}-\frac{m_x}{N}\right)\frac{2\pi}{a}=\frac{2\pi}{L_x} \tag{18}$$

В трехмерном векторном пространстве на одно значение волнового вектора приходится объем параллелепипеда с ребрами $\overrightarrow{\Delta k}=\Delta k_x\cdot\Delta k_y\cdot\Delta k_z$. С учетом (18) получим:

$$\overrightarrow{\Delta k}=\frac{(2\pi)^3}{L_x\cdot L_y\cdot L_z}=\frac{(2\pi)^3}{V}, \tag{19}$$

где V – объем кристалла.

Это выражение называется условием Борна-Кармана.

Из определения волнового вектора для кристалла с размерами $L_x=\lambda_D$ следует, что интервал между двумя соседними значениями волнового вектора равен:

$$k=\frac{2\pi}{\lambda_D}=\frac{2\pi p_x}{h}=2\pi\sqrt{2mE_D^{(x)}} \tag{20}$$

Так как полная энергия электрона равна E, то для одной степени свободы $E_x=\frac{E}{3}$ Условие (20) примет вид:

$$\lambda_D=\frac{\sqrt{1{,}5}h}{\sqrt{mE_D}} \tag{21}$$

Это условие полностью совпадает с приведенным ранее (см. (2),(7)).

Соотношение неопределенностей. Условие (21) может быть получено из соотношения неопределенностей. Если принять $\Delta p=p_D, \Delta x=\lambda_D$, то соотношение неопределенностей Гейзенберга для минимальных значений примет вид:

$$(p_x)_D\lambda_D=h \tag{22}$$

Так как:

$(p_x)_D^2=\frac{p^2}{3}=\frac{2mE_D}{3}$, то $\lambda_D=\frac{\sqrt{1{,}5}h}{\sqrt{mE_D}}$, то есть совпадает с приведенным ранее для расчета размерной границы между макро- и наносостояниями:

$$L_0 = \lambda_D = \frac{h\sqrt{1.5}}{\sqrt{km}} \theta_D^{-\frac{1}{2}},$$

где k – постоянная Больцмана, m – масса электрона, θ_D – характеристическая (дебаевская) температура.

Энергетическое состояние электрона в объеме и в приповерхностном слое кристалла. Силы межатомного взаимодействия в приповерхностном слое резко анизодесмичные. Действующая на них результирующая сила не равна нулю и направлена внутрь кристалла. Именно этим объясняется наличие поверхностных сил, а кроме того у проводников и полупроводников создается поверхностный барьер, препятствующий выходу электронов из кристалла во внешнюю среду. В то же время вблизи поверхностного слоя во внешней области имеется определенное число электронов вследствие термоэлектронной эмиссии. Следовательно, потенциалы внутри кристалла (V) и в поверхностной области (W) различные. Уравнение Шредингера для внутренних (in) и приповерхностных (ex) электронов имеет вид:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\Psi_{in} = E_{in}\Psi_{in} \quad (23)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + W\right)\Psi_{ex} = E_{ex}\Psi_{ex} \quad (24)$$

Рассмотрим одномерный случай, когда ось x перпендикулярна поверхности кристалла:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + q_g^2\Psi = 0, \quad (25)$$

где $q_g^2 = \frac{2m(E_g - P_g)}{\hbar^2}$. Индексу g соответствуют (in) и (ex), P_g - соответствующие потенциалы.

Решениями уравнений для (in) и (ex) электронов являются волновые функции:

$$\Psi_g = \Psi_0 \exp(iq_g x) \quad (26)$$

Допустим, что число решений одинаковое для электронов в объеме и в приповерхностном слое. Так как в условиях термодинамического равновесия кинетическая энергия определяется температурой, то она не может сильно различаться для приповерхностного слоя и внутренних областей кристалла. Следовательно, $E_{ex} \neq E_{in}$.

Рассмотрим скалярные произведения волновых функций $\Psi_{in}(x)$ и $\Psi_{ex}(x)$. При одинаковых числах решений уравнений Шредингера:

$$(\hat{H}(\Psi_m^{(in)}, \Psi_k^{(ex)}) = E_m^{(in)}(\Psi_m^{(in)}, \Psi_k^{(ex)}) \quad (27)$$

$$(\Psi_n^{(in)}, \hat{H}\Psi_k^{(ex)}) = E_k^{ex}(\Psi_m^{in}, \Psi_k^{(ex)}) \quad 28)$$

Найдём разность (27) и (28)

$$(\hat{H}\Psi_m^{(in)}, \Psi_k^{(ex)}) - (\Psi_m^{(in)}, \hat{H}\Psi_k^{(ex)}) = (E_m^{(in)} - E_k^{(ex)}) \cdot (\Psi_m^{(in)}, \Psi_k^{(ex)}) \quad (29)$$

Индексы m и k независимы друг от друга, то есть левая часть условия (29) не равна нулю. Так как $E_m^{(in)} \neq E_k^{(ex)}$ даже при одинаковыхm и k, то $(\Psi_m^{(in)}, \Psi_k^{(ex)}) \neq 0$

Естественно, это повлияет на механизм протекания фононных потоков и других динамических процессов и является дополнительным фактором, объясняющим зависимости параметров физических свойств от размера наночастиц. В этом размерном диапазоне поверхностный слой составляет такую часть объёма частицы, которой нельзя пренебречь.

Толщина поверхностного слоя, электроны в котором описываются энергетическими параметрами, отличными от объёмных, не превышает размера 5-7 атомных слоёв. При уменьшении размера нанокристалла поверхность начинает играть всё большую роль. При очень малых размерах частица пройдёт из нанофазного в атомно-кластерное состояние. Для нанокристаллов, полученных на основе ГЦК-решёток, радиус n-ой координационной сферы $r_n = 2\sqrt{n}r$, где r-радиус атома. Следовательно, размерная граница между нано- и атомно-кластерными состояниями не будет превышать радиусов частицы r_7.Эта граница, как и L_0,не является резкой.

Заключение.

Размерная граница между нано- и макросостояниями (L_0), основанная на теории Дебая, вытекает из динамики фонона. Фононные возбуждения приводят к возбуждению электронов. Следовательно, это размерная граница может быть установлена и на основе электронных свойств вещества. Если дебаевский псевдоимпульс (p_D),дебаевская длина (λ_D) и дебаевская температура (θ_D) связаны условиями $P_D\ \lambda_D$=h, то связь между $L_0 = \lambda_D$ и Θ_D имеет вид:

$$L_0 = \lambda_D = \frac{\sqrt{1,5}}{\sqrt{km}}\,\Theta_D^{-\frac{1}{2}} = 230\ \Theta_D^{-\frac{1}{2}}\ \ [\text{нм}]$$

Эта связь L_0, λ_D и P_D вытекает из уравнения Шрёдингера, теоремы Блоха и условия Борна-Кармана, а также соотношения неопределённостей.

На изменения параметров физических свойств нанокристаллов влияет не только размерный фактор, но и изменения энергетического состояния электронов в приповерхностном слое. Это влияние приводит к появлению размерной границы между наночастицей и атомно-кластерным состоянием. Так как изменения в поверхностных областях не превышают 5÷7 атомных слоёв, то эта граница охватывает нанокристалл с двумя-тремя координационными сферами.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Лиопо, С. В. Авдейчик, Л. В. Михайлова, Е. И. Эйсмонт, Е. В. Овчинников. Механизмы формирования структуры нанокомпозиционных материалов на основе полимерных и олигомерных матриц. / В монографии Прогрессивные машиностроительные технологии. – М.: Изд. Спектр 2012 – том II – С. 159 – 248.

2. В. А. Лиопо, В. А. Струк, Т. Ф. Григорьева, А. П. Возняковский, Е. В. Овчинников, Е. И. Эйсымонт, Д. А. Прушак. Композиционные силикатсодержащие полимерные материалы. / В монографии. Прогрессивные машиностроительные технологии. Оборудования и инструменты. – М.: Изд. Спектр 2015. – том V. – С. 33 – 144.

3. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. – М.: Гос. Изд. Ф.-м. лит. 1969. – 698 с.

4. Г. Липкин. Квантовая механика. – М.: Мир. 1977 – 592 с.

5. А. Анималу. Квантовая теория кристаллических твердых тел. – М.: Мир. 1991 – 574 с.

6. В. А. Лиопо, Е. В. овчинников, А. В. Сабуть, А. В. Никитин, А. Л. Ситкевич. Атомная структура моноэлементныхнаночастиц.//Веснік ГрДУ. 2016 – с. 2. – №1. – С. 112 – 119.

Поступила в редколлегию 11.05.2016 г.