

УДК 539.211+669.76

©1993

## О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ МАЛЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

*В.В.Погосов*

В предположении градиентного разложения энергетического функционала неоднородной двухкомпонентной кулоновской системы металлической частицы теоретически исследована размерная зависимость поверхностного натяжения и химических потенциалов в виде двух первых членов разложения по степеням обратного радиуса частицы. Задача о нахождении поправки на кривизну к поверхностному натяжению сведена к решению задачи для плоской границы. Для первой поправки на кривизну получено точное выражение, коррелирующее с известными результатами для капель простой жидкости. В терминах тензора натяжений дана интерпретация полученных результатов. Обсуждается возможность применения прямого вариационного метода для конкретных вычислений.

Частицы, состоящие из конечного числа атомов, обладают свойствами, отличающимися от свойств вещества в массивном состоянии. Это отличие обусловлено значительной кривизной поверхности малых объектов.

Несмотря на возрастающий интерес к изучению уединенных малых металлических частиц (ММЧ), размерной зависимости коэффициента поверхностного натяжения  $\gamma(R)$  уделено мало внимания, что, по-видимому, связано с отсутствием до недавнего времени надежных экспериментальных данных. Измерения, выполненные в [1], подтверждают выводы термодинамики о наличии отрицательной по знаку размерной поправки к поверхностному натяжению плоской поверхности, тем самым указывая на существование общих механизмов, формирующих зависимость  $\gamma(R)$  и у капель простой жидкости с короткодействующими силами взаимодействия между атомами, и у металлических (кулоновских) ограниченных систем.

Теоретические исследования зависимости  $\gamma(R)$  для металлов используют различные подходы в рамках метода функционала плотности [2-5] или в концепции плотности электронных состояний в ММЧ [1,6]. В работе [2] размерная зависимость  $\gamma$  вообще не была обнаружена, а в [4] указано, что структурный (ионный) вклад в  $\gamma(R)$  порядка  $1/R$ . Качественно одинаковые выводы сформулированы в [1,3]: "поверхностное натяжение с ростом температуры убывает, причем это убывание тем более сильное, чем меньше радиус частицы". Такая зависимость  $\gamma(R, T)$  была детально рассчитана в микроскопической теории [3] для несжимаемых капель щелочных металлов.

Данная работа посвящена самосогласованной теории поверхностного натяжения ММЧ в рамках градиентной версии энергетического функци-

онала электронной и ионной концентрации в виде двух первых членов разложения  $\gamma(R)$  по степеням  $1/R$  по степеням  $1/R$  сферической изотропной сжимаемой частицы.

## 1. Механическое определение $\gamma$

Рассмотрим двухфазную систему конденсированной фазы  $\alpha$  и газобразной  $\beta$  со сферической границей раздела радиуса  $R$ . Для изотропной системы тензор давления может быть выражен в форме

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} P_T(\mathbf{r}) & 0 & 0 \\ 0 & P_T(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & 0 & P_N(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где одна из осей системы координат ( $z$ ) перпендикулярна границе раздела. Поверхность радиуса называют эквимолекулярной или поверхностью раздела Гиббса. Величина  $R$  определяется условием

$$\int_0^R [\rho(r) - \rho^+] r^2 dr = - \int_R^\infty [\rho(r) - \rho^-] r^2 dr, \quad (2)$$

где  $\rho(r)$  — неоднородная монокатомная плотность, совпадающая внутри конденсированной фазы со своим однородным значением  $\rho^+$  ( $\alpha$ -фаза) и вдали от поверхности —  $\rho^-$  ( $\beta$ -фаза). В общем случае такое определение  $R$  является довольно произвольным и для многокомпонентных систем некорректным. Тем не менее для двухкомпонентной модели металла эта проблема разрешается по условию электронейтральности (см. раздел 2).

Для “механического” определения поверхностного натяжения можно построить эквивалентную систему, которая содержит две однородные фазы, разделенные сферически-симметричной бесконечно тонкой поверхностью натяжений радиуса  $R$ . Тогда  $\gamma$  равно [7]

$$\gamma(R_G) = \int_0^\infty [P^{\alpha\beta} - P_T(r)] \frac{r}{R_G} dr = \gamma^{(0)}. \quad (3)$$

Переходя к переменной  $z = r - R_G$ , при  $R_G \rightarrow \infty$

$$\gamma^{(0)} = \int_{-\infty}^\infty dz [P^{\alpha\beta} - P_T(z)], \quad (4)$$

где

$$P^{\alpha\beta} = P^\alpha \Theta(-z) + P^\beta \Theta(z),$$

$\Theta$  — единица Хевисайда. В случае гидростатического равновесия

$$\nabla \hat{P}(r) = 0, \quad (5)$$

в плоском случае

$$dP(z)/dz = 0, \quad P^\alpha = P^\beta = P_N,$$

$$\gamma^{(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} dz [P_N - P_T(z)] = \int_{-\infty}^{\infty} dz z \frac{dP_T(z)}{dz}. \quad (6)$$

Для сферических поверхностей в теории Толмена-Кирквуда-Баффа [8-10] поверхность натяжения имеет радиус, меньший на  $z_G$  радиуса эквивалентной молекулярной поверхности раздела ( $z = 0$ ), причем  $z_G$  определяется из условия баланса моментов сил

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz (z - z_G) [P^{\alpha\beta} - P_T(z)] = 0. \quad (7)$$

Тогда, используя определение (4), для величины  $z_G$  следует выражение

$$z_G = \frac{1}{\gamma^{(0)}} \int_{-\infty}^{\infty} dz z [P^{\alpha\beta} - P_T(z)]. \quad (8)$$

В последующих разделах оно будет получено в микроскопической теории.

Уравнение Лапласа следует из условия баланса сил [11]

$$\begin{aligned} \pi R_G^2 (P^\alpha - P^\beta) &= 2\pi R_G \gamma^{(0)}, \\ P^\alpha - P^\beta &= \frac{2\gamma^{(0)}}{R_G}. \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом, наличие кривизны у границы раздела приводит к сдвигу поверхности натяжений (равновесия) в область  $z < 0$ , а  $z_G$  в свою очередь определяют поправку к поверхностному натяжению плоской поверхности

$$\gamma(R) \simeq \gamma^{(0)} \left( 1 + \frac{2z_G}{R} \right). \quad (10)$$

Для малых частиц давление пара как термодинамическая величина имеет смысл значительно выше тройной точки [6]. В отсутствие пара поверхностное натяжение может быть записано в терминах микроскопического аналога давления (натяжения) через неоднородные электронный  $n_e(r)$  и ионный  $n_i(r)$  профили. Впервые это сделано Самойловичем [12] и развито в работах [13-18].

## 2. Микроскопическая теория $\gamma(R)$

Свободная энергия конечной электрон-ионной системы может быть представлена функционалом от  $n_e(r)$  и  $n_i(r)$

$$F \equiv F[n_e(\mathbf{r}), n_i(\mathbf{r})] = \int d^3r f[n_e(\mathbf{r}), n_i(\mathbf{r})]. \quad (11)$$

Условие экстремума, определяющее профили концентраций электронов и ионов, имеет вид

$$\delta\Omega = \delta \{ F - \mu_e N_e - \mu_i N_i \} = 0,$$

$$\Omega = \int d^3 r \omega[n_e, n_i] \quad (12)$$

при условии сохранения полного числа электронов  $N_e$  и  $N_i$  ионов. В общем случае функционал описывает состояние всей системы ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы). При этом  $\omega$  имеет два минимума в  $n_e(r=0) = n_i(r=0) = n^\alpha$  и  $n_e(r=\infty) = n_i(r=\infty) = n^\beta$ .

Рассматриваем одновалентные металлы. Выбирая систему единиц  $e = m = \hbar = 1$ ,  $F$  можно искать в виде разложения по "степеням неоднородности" плотностей

$$F = \int d^3 r g(n_e, n_i) + \frac{1}{2} \int d^3 r \varphi(\mathbf{r}) [n_e(\mathbf{r}) - n_i(\mathbf{r})] + \\ + \int \int d^3 r d^3 r' W_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [n_a(\mathbf{r}) - n_a(\mathbf{r}')] [n_b(\mathbf{r}) - n_b(\mathbf{r}')], \quad (13)$$

где  $a, b = e, i$  и ведется суммирование по повторяющимся индексам;  $g(n_e, n_i)$  — локальная плотность свободной энергии однородной системы (квазиоднородная часть функционала), отвечающая неоднородным плотностям  $n_e(\mathbf{r})$  и  $n_i(\mathbf{r})$ ;  $W_{ab}$  описывает короткодействующее взаимодействие неоднородностей. Конкретный вид первого и третьего слагаемых в (13) подробно обсуждается в [3].

Градиентную часть мы будем записывать в виде:

$$\int d^3 r g_{ab}(n_a(\mathbf{r}), n_b(\mathbf{r})) \nabla n_a(\mathbf{r}) \nabla n_b(\mathbf{r}).$$

Определим коэффициент поверхностного натяжения как избыточную энергию, приходящуюся на единицу поверхности раздела фаз

$$\gamma(R) = \frac{1}{4\pi R^2} \{ F(n_e(r), n_i(r)) - F[n_e^+ \Theta(R-r), n_i^+ \Theta(R-r)] \} = \\ = \frac{1}{R^2} \int_0^\infty dr r^2 \left[ g + g_{ab} \nabla n_a \nabla n_b + \frac{1}{2} \varphi(n_e - n_i) - g^+ \Theta(R-r) \right], \quad (14)$$

где  $\varphi(r)$  — электростатический потенциал,  $g^+ \equiv g(n_e^+, n_i^+)$ ,  $n_a^+$  — значение плотностей в центре  $\alpha$ -фазы ( $n_a^+ = n^\alpha$ ). Фактически такая запись соответствует отсутствию пара.

Уравнения Эйлера-Лагранжа для обеих компонент следуют из условия (12) и имеют вид

$$\mu_c = \pm \varphi(r) + \frac{\partial g}{\partial n_c} + \left( \frac{\partial g_{ab}}{\partial n_c} - 2 \frac{\partial g_{cb}}{\partial n_a} \right) \nabla n_a \nabla n_b - 2 g_{cb} \Delta n_b, \quad (15)$$

$$\Delta \varphi(r) = 4\pi(n_i - n_e), \quad \varphi(+\infty) = 0, \quad (16)$$

где знак плюс соответствует  $c = e$  (электронам), а минус  $c = i$  (ионам);  $\mu_c$  — константы (химические потенциалы).

Условие электронейтральности системы будет иметь вид

$$\int_0^\infty dr r^2 [n_e(r) - n_i(r)] = 0. \quad (17)$$

Таким образом, решением уравнения (15) и (16) при условии (17) можно определить  $n_e(r)$  и  $n_i(r)$ , а затем найти зависимость  $\gamma(R)$ .

Рассматривая большие частицы, воспользуемся разложением

$$Y = \sum_{k=0}^{\infty} Y^{(k)} / R^k, \quad (18)$$

где  $Y = \mu_c$ ,  $n_e(r)$ ,  $\varphi(r)$ ,  $\gamma$ , а  $Y^{(0)}$  — соответствующие характеристики плоской поверхности.

Предположим, что каждому профилю  $n_e(r)$  и  $n_i(r)$  соответствуют радиусы  $R_e$  и  $R_i$ . Переходя к переменным  $z_e = r - R_e$  и  $z_i = r - R_i$ , из условия электронейтральности (17) получим

$$R_e = R_i \equiv R, \quad z_e = z_i \equiv z, \quad (19)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ n_e^{(0)}(z) - n_i^{(0)}(z) \right] = 0, \quad (20)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ n_e^{(1)}(z) - n_i^{(1)}(z) \right] = -2 \int_{-\infty}^{\infty} dz z \left[ n_e^{(0)}(z) - n_i^{(0)}(z) \right]. \quad (21)$$

Градиентные члены в (14) быстро убывают по обе стороны поверхности, что позволяет также перейти к переменной  $z$ . Используя разложение (18), а также формулу

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{R} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left( \frac{r-R}{R} \right)^k \quad (22)$$

для  $k = 0, 1$ , получим уравнения (15) и (16) в следующем виде:

$$\mu_c^{(0)} = \pm \varphi^{(0)}(z) + \frac{\partial g^{(0)}}{\partial n_c^{(0)}} + \left( \frac{\partial g_{ab}^{(0)}}{\partial n_c^{(0)}} - 2 \frac{\partial g_{cb}^{(0)}}{\partial n_a} \right) \nabla n_a^{(0)} \nabla n_b^{(0)} - 2 g_{cb}^{(0)} \Delta n_b^{(0)}, \quad (23)$$

$$\Delta \varphi^{(0)}(z) = 4\pi \left[ n_i^{(0)}(z) - n_e^{(0)}(z) \right], \quad \varphi^{(0)}(+\infty) = 0, \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \mu_c^{(1)} = & \pm \varphi^{(1)}(z) + \frac{\partial^2 g^{(0)}}{\partial n_c^{(0)} \partial n_b^{(0)}} n_b^{(1)} - 2 g_{cb}^{(0)} \left( \Delta n_b^{(1)} + 2 \nabla n_b^{(0)} \right) + \\ & + \left( \frac{\partial g_{ab}^{(0)}}{\partial n_c^{(0)}} - 2 \frac{\partial g_{cb}^{(0)}}{\partial n_a^{(0)}} \right) \left( \nabla n_a^{(1)} \nabla n_b^{(0)} + \nabla n_a^{(0)} \nabla n_b^{(1)} \right) - 2 \frac{\partial g_{cb}^{(0)}}{\partial n_a^{(0)}} n_a^{(1)} \Delta n_b^{(0)} + \\ & + \left( \frac{\partial^2 g_{ab}^{(0)}}{\partial n_c^{(0)} \partial n_d^{(0)}} - 2 \frac{\partial^2 g_{cb}^{(0)}}{\partial n_c^{(0)} \partial n_d^{(0)}} \right) n_d^{(1)} \nabla n_a^{(0)} \nabla n_b^{(0)}, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\Delta \varphi^{(1)}(z) + 2 \nabla \varphi^{(0)}(z) = 4\pi \left[ n_i^{(0)}(z) - n_e^{(0)}(z) \right], \quad \varphi^{(1)}(+\infty) = 0. \quad (26)$$

Для краткости записи мы используем обозначения  $\nabla = d/dz$ ,  $\Delta = d^2/d^2z$ . Для преобразований в (14) необходимо проделать следующую

операцию. Умножим (23) на  $\nabla n_c^{(0)}$ , сложим эти уравнения, а результат запишем в виде

$$\nabla \left[ g^{(0)} - g_{ab}^{(0)} \nabla n_a^{(0)} \nabla n_b^{(0)} - \mu_c^{(0)} n_c^{(0)} + \varphi^{(0)} (n_e^{(0)} - n_i^{(0)}) + \frac{1}{8\pi} (\nabla \varphi^{(0)})^2 \right] = 0. \quad (27)$$

Уравнение (27) — это микроскопический аналог условия (5) для плоской поверхности. При  $z = -\infty$  из уравнения (27) следует точное соотношение ( $n_e^+ = n_i^+ = n^+$ )

$$\mu_c^{(0)} = \mu_e^{(0)} + \mu_i^{(0)} = \frac{g^+}{n^+}. \quad (28)$$

Мы принимаем, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \nabla n_c^{(0)} dz = -n_c^+.$$

Для дальнейшего необходимо проинтегрировать (27) в пределах  $-\infty, z$ , получим

$$g^{(0)} = g^+ + g_{ab}^{(0)} \nabla n_a^{(0)} \nabla n_b^{(0)} - \varphi^{(0)} (n_e^{(0)} - n_i^{(0)}) + \mu_c^{(0)} (n_c^{(0)} - n_e^+) - \frac{1}{8\pi} (\nabla \varphi^{(0)})^2. \quad (29)$$

Теперь из выражения для  $\gamma(R)$  (14) можно выделить  $\gamma^{(0)}$  и  $\gamma^{(1)}$

$$\gamma^{(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ g^{(0)} + g_{ab}^{(0)} \nabla n_a^{(0)} \nabla n_b^{(0)} + \frac{1}{2} \varphi^{(0)} (n_e^{(0)} - n_i^{(0)}) - g^+ \Theta(-z) \right], \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \gamma^{(1)} = & 2 \int_{-\infty}^{\infty} dz z \left[ g^{(0)} + g_{ab}^{(0)} \nabla n_a^{(0)} \nabla n_b^{(0)} + \frac{1}{2} \varphi^{(0)} (n_e^{(0)} - n_i^{(0)}) - g^+ \Theta(-z) \right] + \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} dz \mu_e^{(0)} n_c^{(1)} + \frac{1}{2} + \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ \varphi^{(1)} (n_e^{(0)} - n_i^{(0)}) - \varphi^{(0)} (n_e^{(1)} - n_i^{(1)}) \right]. \quad (31) \end{aligned}$$

При определении  $\gamma^{(1)}$  использованы уравнения (23). Выражения (30) и (31) могут быть значительно упрощены. Интегрирования по частям последний интеграл в (31) с помощью (24) и (26) преобразуется к виду —  $[\varphi^{(0)}(-\infty)]^2/8\pi$ . Далее подставим (29) в (30), а затем, учитывая (28), получим

$$\gamma^{(0)} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ g_{ab}^{(0)} \nabla n_a^{(0)} \nabla n_b^{(0)} - \frac{1}{8\pi} (\nabla \varphi^{(0)})^2 \right] \equiv 2 \int_{-\infty}^{\infty} dz (f_g^{(0)} - f_q^{(0)}),$$

где  $f_g$  и  $f_q$  соответствуют градиентной и электростатической частям  $f$ . Это выражение совпадает с аналогичным для многокомпонентной кулоновской системы [3,14] и согласуется с теорией Ван-дер-Ваальса для простых жидкостей [7,19,20]. Для металла в модели желе эта формула впервые получена в [12].

При преобразовании  $\gamma^{(1)}$  поступим следующим образом: подставим (29) в первый интеграл (31), а затем прибавим и вычтем в этом же подынтегральном выражении  $\mu_c^{(0)} n_c^+ \Theta(-z)$ . Тогда слагаемые, содержащие  $\mu_c^{(0)}$  выпадают по условию (21), а члены, содержащие  $g^+$  — по (28). Далее уравнение (24) позволяет преобразовать следующий интеграл:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz z \left[ \varphi^{(0)} (n_e^{(0)} - n_i^{(0)}) + \frac{1}{4\pi} (\nabla \varphi^{(0)})^2 \right] = -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dz z \left[ \nabla(\varphi^{(0)} \nabla \varphi^{(0)}) - 2(\nabla \varphi^{(0)})^2 \right] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dz z (\nabla \varphi^{(0)})^2 - \frac{[\varphi^{(0)}(-\infty)]^2}{8\pi}.$$

Окончательное выражение для  $\gamma^{(1)}$  имеет вид

$$\gamma^{(1)} = 4 \int_{-\infty}^{\infty} dz z (f_g^{(0)} - f_q^{(0)}). \quad (32)$$

В такой записи поправка  $\gamma^{(1)}$  может быть вычислена в результате решения задачи для плоской поверхности. Аналогичное выражение получено и в модели “деформированного” желе. Выражение (32) является аналогом соответствующего результата для капель простой жидкости [20].

В заключение этого раздела получим еще ряд точных соотношений. Умножим (25) на  $\nabla n_c^{(0)}$ , сложим их и проинтегрируем в бесконечных пределах. Используя (31), получим

$$\mu_e^{(1)} + \mu_i^{(1)} = 2\gamma^{(0)}/n^+. \quad (33)$$

Это соотношение, в частности, определяет поправку к теплоте испарения  $q \simeq q^{(0)} + \mu_c^{(1)}/R$ .

Используя точное выражение (33), а также уравнения (25), в пределе  $z \rightarrow -\infty$  легко получить выражения ( $c = e, i$ )

$$\begin{aligned} \mu_c^{(1)} &= \frac{\gamma^{(0)}}{n^+} \left[ \pm \varphi^{(1)}(z) \mp \frac{1}{2} n_c^{(1)}(z) (K_{ee} - K_{ii}) \right] \Big|_{z \rightarrow -\infty} \\ \mu_c^{(1)} &\equiv \mu_e^{(1)} + \mu_i^{(1)} = \frac{2\gamma^{(0)}}{n^+}, \\ \varphi^{(1)}(-\infty) &= 8\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz z^2 (n_e^{(0)} - n_i^{(0)}) - 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz z (n_e^{(1)} - n_i^{(1)}), \\ K_{ab} &= \partial^2 g^{(0)} / \partial n_a^{(0)} \partial n_b^{(0)}, \\ n_e^{(1)}(-\infty) &= n_i^{(1)}(-\infty) = 2n^+ \gamma^{(0)} \chi_T, \end{aligned} \quad (34)$$

$$\chi_T = \left[ (n^+)^2 \frac{\partial^2 g^+}{(\partial n^+)^2} \right]^{-1}.$$

Следует отметить, что произведение  $\gamma^{(0)}$  на  $\chi_T$  является “фундаментальной” длиной для жидких металлов в тройной точке и для щелочных металлов равно борновскому радиусу [21]. Отличие  $n^{(1)}(-\infty)$  от нуля указывает на сжатие частицы под действием поверхностного напряжения. В работах [3] предполагалось, что  $n^{(1)}(-\infty) = 0$ , как и в модели “твёрдого” желе.

Выражение (34) определяет размерную зависимость потенциалов ионизации  $I_c$  (энергией прилипания  $A_c$ ) металлической частицы в пределе больших  $R$ :

$$I_c \simeq -\mu_c^{(0)} - \frac{\mu_c^{(1)}}{R} + \frac{\alpha}{R}, \quad (35)$$

где  $\alpha$  имеет электростатическую природу (см., например, [5,6,22-24]), а поправка  $\mu_c^{(1)}/R$  указывает на размерную зависимость химпотенциалов нейтральной частицы.

### 3. Микроскопический вывод уравнения Лапласа .

Разность давлений  $P^\alpha - P^\beta$  между фазами (дана при отсутствии фазы) может быть выражена через объёмную плотность  $\omega$  термодинамического потенциала  $\Omega$

$$P^\alpha - P^\beta = \omega - \mu_c n_c. \quad (36)$$

Раскладывая уравнение (36) по степеням  $1/R$ , можно привести его к форме (9), в которой  $\gamma \rightarrow \gamma(R)$ . Изложение этой процедуры в двухкомпонентной модели связано с чрезвычайно громоздкими преобразованиями. Поэтому с методической точки зрения удобно проводить дальнейший анализ в однокомпонентной модели “мягкого” желе. Тогда следует сделать замену

$$g(n_e, n_i) \rightarrow g(n_e), \quad g_{ab} \nabla n_a \nabla n_b \rightarrow g_e (\nabla n_e)^2, \quad n_i^{(0)} = n_i^+ \Theta(-z).$$

Для преобразования (36) потребуются следующие уравнения, записанные в модели желе:

$$\mu_e^{(2)} = \varphi^{(2)} + \frac{\partial^3 g_e^{(0)}}{(\partial n_e^{(0)})^3} [n_e^{(1)}]^2 + \frac{\partial^3 g^{(0)}}{(\partial n_e^{(0)})^2} n_e^{(2)} + U, \quad (37a)$$

$$\mu_i^{(2)} = -\varphi^{(2)}, \quad (37b)$$

$$\Delta \varphi^{(2)} + 2 \nabla \varphi^{(1)} - 2z \nabla \varphi^{(0)} = 4\pi (n_i^{(2)} - n_e^{(2)}), \quad \varphi^{(2)}(+\infty) = 0, \quad (38)$$

а также (33) и в пределе  $z = -\infty$  уравнение (25)

$$\sum_{e,i} \mu_c^{(1)} = \mu_e^{(1)} + \mu_i^{(1)} = \frac{\partial^2 g^+}{(\partial n_e^+)^2} n_e^{(1)}(-\infty) = \frac{2\gamma^{(0)}}{n^+}, \quad (39)$$



$$\sum_{e,i} \mu_c^{(2)} = \mu_e^{(2)} + \mu_i^{(2)} = \frac{\partial^3 g^+}{(\partial n_e^+)^3} \left[ n_e^{(1)}(-\infty) \right]^2 + \frac{\partial^2 g^+}{(\partial n_e^+)^2} n_e^{(2)}(-\infty). \quad (40)$$

В (37а) под  $U$  подразумевается соответствующий вклад электронных градиентов плотности. Уравнения (33), (37а)-(40) позволяют представить (36) в виде

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{\mu_c^{(1)} n^+}{R} \left[ 1 + \frac{1}{R} \left( \frac{\mu_c^{(2)}}{\mu_c^{(1)}} + \frac{\mu_c^{(1)}}{2K} \right) \right], \quad (41)$$

где  $K = \partial^2 g^+ / (\partial n^+)^2$ . При выводе (41) использовано выражение  $n^{(1)}(-\infty) = \mu_c^{(1)} / K$  (см. (39)).

В уравнении (41) нуждается в преобразовании член, содержащий  $\dot{\mu}_c^{(2)}$ . Для этого умножим (37) на  $\nabla n_c^{(0)}$ , сложим эти уравнения, а затем поступим с ними точно так же, как и с (23) при выводе точного соотношения (28). После громоздких, но простых преобразований получим

$$\mu_c^{(2)} n^+ = 4 \int_{-\infty}^{\infty} dz z \left[ g_e^{(0)} \left( \nabla n_e^{(0)} \right)^2 - \frac{1}{8\pi} \left( \nabla \varphi^{(0)} \right)^2 \right] - \frac{[\mu_c^{(1)}]^2}{2K}. \quad (42)$$

Окончательно, подставив (42) в (41) и используя (32), (39), получим

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\gamma^{(0)}}{R} \left( 1 + \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(0)} R} \right). \quad (43)$$

Таким образом, уравнение (43) соответствует (9) и подтверждает в свою очередь (32).

Формулам (31) и (32) можно придать весьма наглядную форму в терминах тензора натяжений или давления [12,13,19]

$$\hat{P} = \omega_\varphi \hat{l} - 2g_{ab} \nabla n_a \nabla n_b + \hat{T}, \quad (44)$$

где

$$\omega_\varphi = \omega - \varphi(n_e - n_i),$$

$$\hat{T} = \frac{1}{4\pi} \left( \nabla \varphi \nabla \varphi - \frac{1}{2} (\nabla \varphi)^2 \hat{l} \right),$$

где  $\hat{l}$  — единичный тензор;  $\hat{T}$  — максвелловский тензор напряжений, записанный в отсутствие внешнего поля [25]. В присутствии внешнего поля, например электрического,  $\hat{T}$  отвечает и за эффекты поляризации. Для плоской поверхности уравнение равновесия (5) фактически записано в (27).

В терминах (44) и (1) формулы (31) и (32) могут быть переписаны в виде

$$\gamma^{(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ P_N^{(0)} - P_T^{(0)}(z) \right], \quad (45)$$

$$\gamma^{(1)} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dz z \left[ P_N^{(0)} - P_T^{(0)}(z) \right], \quad (46)$$

где

$$P_N^{(0)}(z) = \omega_{\varphi}^{(0)} - 2g_{ab}^{(0)} \nabla n_a^{(0)} \nabla n_b^{(0)} + \frac{1}{8\pi} \left( \nabla \varphi^{(0)} \right)^2,$$

$$P_T^{(0)}(z) = \omega_{\varphi}^{(0)} - \frac{1}{8\pi} \left( \nabla \varphi^{(0)} \right)^2.$$

Таким образом, выражения (45) и (46) позволяют получить микроскопическую запись "глубины погружения"  $z_G$  поверхности натяжений в  $\alpha$ -фазу (см. (8))

$$\gamma(R) \simeq \gamma^{(0)} \left( 1 + \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(0)} R} \right) = \gamma^{(0)} \left( 1 + \frac{2z_G}{R} \right),$$

где

$$z_G = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dz z \left( f_g^{(0)} - f_q^{(0)} \right)}{\int_{-\infty}^{\infty} dz \left( f_g^{(0)} - f_q^{(0)} \right)}. \quad (47)$$

Подобный результат получен в [20] для капель простой жидкости.

#### 4. Обсуждение результатов

Выражения (31) и (32) в конкретных расчетах могут быть использованы только для истинных профилей  $n_e^{(0)}(z)$  и  $n_i^{(0)}(z)$ , которые определяются решением уравнений (23)–(26). Известно, что от вида пробных функций расчетные значения  $\gamma^{(0)}$  зависят слабо (см., например, [26]). Для расчета  $\gamma^{(1)}$  применялись функции

$$n_c^{(0)} = n^+ / (1 + e^{z/B}), \quad (48)$$

где  $B = L, M$  для  $c = e, i$ , соответственно. Из условия  $\partial \gamma^{(0)} / \partial B = 0$  можно вычислить  $\gamma^{(0)}$  и  $\gamma^{(1)}$ . Мы проделали вычисления  $\delta = \gamma^{(1)} / \gamma^{(0)}$  с этой функцией в нашей двухкомпонентной модели, а также с осциллирующим ионным профилем в модели однокомпонентной плазмы [27]. В тройной точке для Na получены значения  $\delta = 3.58, 2.33a_0$  в первом и втором случаях. Решением уравнения Кона-Шэма в модели стабильного желе [28] получено "эталонное" в теории функционала плотности значение  $\delta = 1.82a_0$ . Таким образом, надежно установлено, что для сферической частицы  $\delta > 0$  ( $\gamma^{(1)} > 0$ ). С другой стороны, Педью и др. [29] исследовали знак  $\delta$  для вакансии. Как показано в [29], метод функционала плотности в версии Кона-Шэма и в градиентном приближении хорошо описывает частицы и полости размером с атом. Если обозначить  $C$  как кривизну поверхности, то в случае идеально сферических поверхностей данные теории приводят к

$$\delta C < 0$$

для частиц. Первое неравенство следует из определения энергии образования вакансии. Второе неравенство противоречит эксперименту в [1].

Как оказалось, такая же проблема возникает при подсчете  $\delta$  в микрокластерах инертных газов [30]. Учет несферичности поверхности за счет переопределения эквимолекулярной разделяющей поверхности, что справедливо либо для частиц, либо для больших полостей, может привести к изменению величины и даже знака  $\delta$ .

Заметим в заключение, что формальным ограничением применимости данной теории служит справедливость применения градиентного разложения по степеням  $1/R$  в  $f[n_e, n_i]$ . Приписывая частице кристаллическое состояние, следует иметь в виду тензорный характер  $\gamma$ , а также, что к электронным градиентам в (31) и (32) вместо ионных войдут члены, ответственные за релаксацию ионных плоскостей (в ММЧ эта релаксация может иметь сложный характер [31]). Если частица неравновесна, то в правой части (43) появится константа, не зависящая от  $R$ , т.е. для  $P^\alpha > P^\beta$  ( $P^\alpha < P^\beta$ ) частица будет расширяться (сжиматься) по сравнению со своим равновесным состоянием. При этом нарушается условие (5) и точные выражения (31) и (32) потребуют коррекции в соответствии с (45) и (46)

### Список литературы

- [1] Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Друкаров С.В., Зильберварг В.Е., Ларин В.И., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 13–22.
- [2] Martins J.L., Car R., Buttet J. // Surf. Sci. 1981. V. 106. N 2. P. 265–271.
- [3] Iakubov I.T., Khrapak A.G., Pogosov V.V., Trigger S.A. // Sol. St. Commun. 1986. V. 60. N 4. P. 377–380; Phys. Stat. Sol.(b). 1988. V. 145. N 2. P. 455–465.
- [4] Дигилов Р.М. // Поверхность. 1988. № 8. С. 73–76.
- [5] Погосов В.В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8; С. 2310–2313. Sol. St. Commun. 1990. V. 75. N 5. P. 469–472; Chem. Phys. Lett. 1992. V. 193. N 6. P. 473–477.
- [6] Nagaev E.L. // Surf. Sci. 1991. V. 243. P. 252–260; Phys. Stat. Sol.(B). 1991. V. 167. N 1. P. 381–404; Поверхность. 1992. № 7. С. 5–27; УФН. 1992. Т. 162. № 9. С. 49–124.
- [7] Navascues G. // Rep. Prog. Phys. 1979. V. 42. N 7. P. 1131–1186.
- [8] Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. N 7. P. 758–764; 1949. V. 17. N 3. P. 333–337.
- [9] Kirkwood J.G., Buff F.P. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. N 3. P. 338–343.
- [10] Buff F.P., Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. N 9. P.991–999.
- [11] Berry M.V. // Surface Science. Vienna. 1975. V. 1. P. 291–327.
- [12] Самойлович А.Г. // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. № 1. С. 135–150.
- [13] Senatore G., Tosi M.P. // Nuovo Cimento. 1979. V. 56B. N 1. P.169–185.
- [14] Evans R., Sluckin T.J. // Mol. Phys. 1990. V. 40. N 2. P. 413–435.
- [15] Vericat F., Tosi M.P. // Nuovo Cimento. 1986. V. 8D. N 1. P.105–122.
- [16] Ziesche P. // Annal. Phys. 1988. V. 45. N 8. P. 626–633.
- [17] Ziesche P., Grafenstein J., Nielsen O.N. // Phys. Rev. 1988. V. B37. N 14. P. 8167–8178.
- [18] Успенский Ю.А. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. № 1. С. 211–225.
- [19] Evans R. // Adv. Phys. 1979. V. 28. N 2. P. 143–200.
- [20] Ficher M.P.A., Wortis M. // Phys. Rev. 1984. V. B29. N 11. P. 6252–6260.
- [21] Alonso J.A., March N.H. // Surf. Sci. 1985. V. 160. N 2. P. 509–516.
- [22] Iakubov I.T., Khrapak A.G., Podlybny L.I., Pogosov V.V. // Sol. St. Commun. 1985. V. 53. N 4. P. 427–430.
- [23] Rubio A., Balbas L.C., Alonso J.A. // Physica B. 1990. V. 167. N 1. P. 19–32.
- [24] Engel E., Perdew J.P. // Phys. Rev. 1991. V. B43. N 2. P. 1331–1337.
- [25] Тамм И.Е. Основы теории электричества. М., 1966. 34 с.
- [26] Погосов В.В. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М., ИВТАН. 1989. № 5. С. 4–75.

- [27] Goodisman J., Rosinberg M.L. // J. Phys. 1983. V. C16. N 4. P: 1143-1152.  
[28] Fiolhas C., Perdew J.P. // Phys. Rev. 1992. V. B45. N 1. P. 81-89.  
[29] Perdew J.P., Wang Y., Engel E. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. N 4. P. 508-511.  
[30] Vogelsberger W., Fritsche H.-G., Muller E. // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V. 148. N 1. P. 155-164.  
[31] Jiang P., Jona F., Marcus P.M. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 12. P. 6336-6338.

Запорожский  
машиностроительный  
институт им.В.Я.Чубаря

Поступило в Редакцию  
12 июля 1991 г.  
В окончательной редакции  
1 декабря 1992 г.