

01;03

Нестабильность однородного распределения сольватированных в аммиаке электронов по отношению к переходу в двумерное периодическое состояние

© В.К. Мухоморов

Агрофизический научно-исследовательский институт,
195220 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: VMukhomorov@agrophys.ru

(Поступило в Редакцию 27 апреля 2009 г.)

Рассмотрена возможность перехода однородно распределенных сольватированных электронов в металл-аммиачных растворах в двумерное периодическое состояние. Из решений нелинейных интегральных уравнений для функций распределения установлены критерии по температуре и концентрации возникновения такого перехода. Найдена концентрационная зависимость постоянной периодической компоненты. Установлено, что при температуре ниже критической двумерное распределение сольватированных электронов энергетически выгоднее однородного распределения.

В настоящей работе выводятся критерии появления в металл-аммиачных растворах двумерных электронных периодических структур. Для решения этой задачи будем использовать бесконечную последовательность зацепляющихся стационарных интегро-дифференциальных уравнений Боголюбова [1] для функций распределений. Бесконечная статистическая система может быть описана последовательностью равновесных функций распределения или коррелятивными функциями $F = \{F_1(\mathbf{r}_1), F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \dots, F_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n), \dots\}$, которые как от параметров зависят от температуры, плотности и внешних полей.

Физический смысл $F_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ состоит в том, что функция $F_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_n$ определяет вероятность нахождения каких-либо n частиц в объеме $d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_n$ n -частичного пространства в окрестности точки $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$ при произвольных положениях всех остальных частиц системы. Функции распределения $F_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ симметричны по $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$, удовлетворяют условию согласованности следующего вида:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_{(V)} F_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_n = F_{n-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n-1}), \quad n \geq 2$$

и условию нормировки

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V^n} \int_{(V)} F_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_n = 1.$$

Метод стационарных функций распределения является одним из наиболее эффективных методов изучения многочастичных систем. Сущность метода состоит в использовании функций распределения, определяющих плотность вероятности различных состояний в координатном пространстве комплексов из одной, двух и т.д.

частиц системы, и в установлении совокупности зацепляющихся уравнений для этих функций.

Для равновесной изотермической системы, частицы которой взаимодействуют между собой посредством парного потенциала $\Phi(r)$, первое уравнение цепочки Боголюбова, связывающее одночастичную $F_1(\mathbf{r})$ и двухчастичную (бинарную) $F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ функции распределения, имеет вид

$$\vartheta \frac{\partial F_1(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} + F_1(\mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}) + \frac{1}{v} \int_{(V')} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = 0, \quad (1)$$

где $\vartheta = k_B T$, T — абсолютная температура, конечная величина $v = V/N$ (верная асимптотически, как и само уравнение (1) при $V \rightarrow \infty$ и $N \rightarrow \infty$) определяет средний объем, приходящийся на один сольватированный электрон, N — число электронов в объеме V ; $\varphi(r)$ — внешний электростатический потенциал, удовлетворяющий уравнению Пуассона

$$\Delta \varphi(r) = -\frac{4\pi e^2}{\epsilon_s} (\rho_i - \rho_e(r)), \quad (2)$$

где $\rho_i(r) = N/V$ — средняя плотность равномерно распределенного и изотропного положительного фона ионов щелочного металла, нейтрализующего заряд электронов; $\rho_e(r) = F_1(r)N/V$ — плотность распределения электронов.

Парный потенциал $\Phi(r)$, определяющий взаимодействие сольватированных электронов, в рамках адиабатической теории оптического полярона (потенциал ионизации сольватированного электрона $I \gg D$ — энергия диссоциации двух связанных электронов) исследовался вариационным методом с учетом межэлектронных корреляций в [2], где было установлено, что этот потенциал является притягивающим ($\Phi_{\text{short}}(r)$) на близких, но

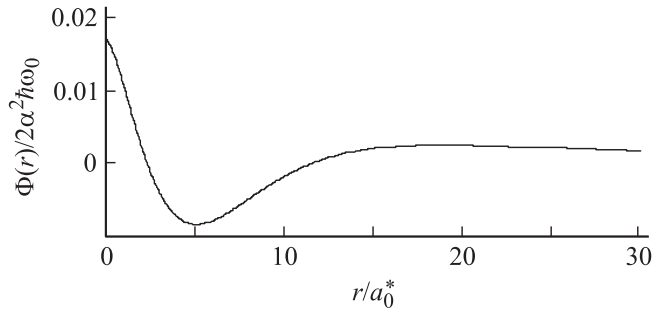


Рис. 1. Трехмерный парный потенциал $\Phi(r)$ взаимодействия сольватированных электронов в аммиаке.

конечных расстояниях между центрами тяжести сольватированных электронов, а на больших расстояниях имеет кулоновский вид ($\Phi_{\text{long}}(r) \sim 1/\epsilon_s r$) и может быть аппроксимирован [3] аналитической формой (рис. 1):

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= 2\alpha^2 \hbar \omega_0 \left\{ (d + cr^2 + (a + b(r - r_0)^2)(1 - e^{-\gamma r}))e^{-\delta r} \right. \\ &\quad \left. + (\epsilon^*/\epsilon_\infty - 1)(1 - e^{-\delta r})e^{-\kappa r} a_0^* r^{-1} \right\} \\ &= \Phi_{\text{short}}(r) + \Phi_{\text{long}}(r). \end{aligned} \quad (3)$$

Параметры потенциала (3): $a = -5.175 \cdot 10^{-7}$, $b = 6.885 \cdot 10^{-3} a_0^{*-2}$, $c = -6.8557 \cdot 10^{-3} a_0^{*-2}$, $d = 0.001$, $\gamma = 0.245 a_0^{*-1}$, $\delta = 0.2 a_0^{*-1}$; $a_0^* = (\epsilon^* m/m^*) a_0$ — эффективный борковский радиус, $\kappa = (4\pi e^2 N/V \epsilon_s \vartheta)^{1/2}$ — обратная длина дебаевского экранирования дальнедействующего кулоновского взаимодействия, $\alpha = (1/2\epsilon^*)(e^2/\hbar\omega_0)(2m^*\omega_0/\hbar)^{1/2}$ — безразмерная константа электрон-фононной связи, $\omega_0 = 5.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ — предельная частота длинноволновых оптических фононов, связанных с либрационными колебаниями дипольных молекул аммиака, $m^* = 1.73m$ — изотропная эффективная масса электрона, определенная из оптического спектра сольватированного электрона [2], $\epsilon^{*-1} = \epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_s^{-1}$, $\epsilon_s = 22.7$ и $\epsilon_\infty = 1.756$ — статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемость аммиака соответственно.

Первое уравнение (1) цепочки зацепляющихся уравнений не является замкнутым. С точностью до возникновения коллективных колебаний в системе электронов и при достаточно низкой их концентрации удовлетворительное приближение к решению уравнения (1) можно получить, если ограничиться мультипликативной формой (суперпозиционное приближение) двухчастичной функции распределения $F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = F_1(\mathbf{r})F_1(\mathbf{r}')$. Мультипликативная аппроксимация означает, что пренебрегают взаимными корреляциями в положениях взаимодействующих частиц. В монографии [1] доказано, что в том случае, когда потенциал в точке $r = 0$ конечен, уравнением первого приближения для системы зацепляющихся интегро-дифференциальных уравнений является уравнение самосогласованного поля.

Известно, что с увеличением концентрации электронов для описания равновесных свойств системы заряженных частиц необходимо учитывать парную корреляцию в двухчастичной функции распределения. Принимая во внимание, что бинарная коррелятивная функция

вблизи однородного распределения частиц с точностью до малых поправок, исчезающих при $V \rightarrow \infty$ является радиально симметричной $F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = F_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, корреляция между сольватированными электронами можно учесть, аппроксимируя функцию распределения $F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ следующей формой:

$$F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)F_1(\mathbf{r})F_1(\mathbf{r}'), \quad (4)$$

причем функция (4) удовлетворяет условию нормировки

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V^2} \int \int_{(V)(V')} F_1(\mathbf{r})F_1(\mathbf{r}')G_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = 1. \quad (5)$$

Через функцию $F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ могут быть выражены уравнения состояния и флуктуации различных физических величин [3].

На больших расстояниях между частицами ($|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$) функция $G_2 \rightarrow 1$ и уравнение (1) переходит в известное уравнение самосогласованного поля для одночастичной функции распределения. Введем малый параметр $\epsilon = r_0^3/v$, где r_0 — эффективный размер сольватированного электрона, и запишем функцию $G_2(r)$ в следующем виде:

$$G_2(r) = 1 + \epsilon(g_2(r) - 1), \quad (6)$$

при $\epsilon \rightarrow 0$ функция $G_2 \rightarrow 1$, т.е. с увеличением разбавления раствора корреляция в положениях частиц исчезает. Под эффективным размером сольватированного электрона понимаем размер оптического полярона [4]. В настоящей работе рассматривается область концентрации, для которой дебаевский радиус экранирования $R_D = \kappa^{-1} \gg r_0$. Для низких концентраций поляронов $\leq 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, которые и рассматриваются в этой работе, биполяронные образования не возникают [4].

Для нахождения приближенной аналитической формы функции $g_2(\mathbf{r})$ воспользуемся вторым уравнением [1,5,6] зацепляющейся цепочки интегро-дифференциальных уравнений. Пренебрегая в этом уравнении функцией $F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$, в интегральных слагаемых можно найти вблизи однородного и изотропного распределения, что $g_2(r) = \exp(-\Phi(r)/\vartheta)$. Такая зависимость от расстояния функции $g_2(r)$ удовлетворяет требованию ослабления корреляций между частицами при $r \rightarrow \infty$. В этом случае уравнение (1) с учетом (6) можно записать так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln F_1(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{\nabla_1 \varphi(\mathbf{r}_1)}{\vartheta} \\ + \frac{1}{\vartheta v} \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} K(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)F_1(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2 = 0, \end{aligned} \quad (7a)$$

где эффективный потенциал взаимодействия имеет вид

$$\begin{aligned} K(r) &= (1 - \epsilon)^{-1} \left[\Phi(r) + \epsilon(\vartheta - \Phi(r)) \right. \\ &\quad \left. - \vartheta \exp(-\Phi(r)/\vartheta) \right]. \end{aligned} \quad (7b)$$

При $\epsilon \rightarrow 0$ или $|\Phi| \ll \vartheta$ уравнение (7a), очевидно, переходит в уравнение самосогласованного поля. На рис. 2

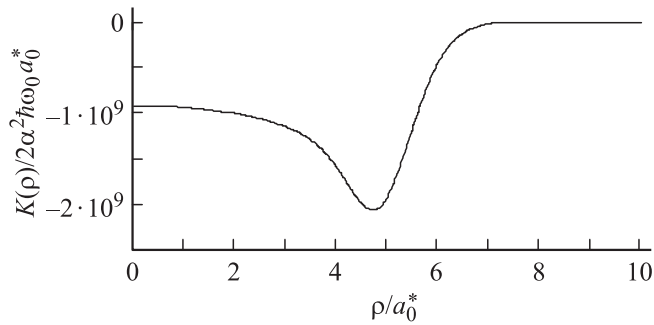


Рис. 2. Двумерный коллективный потенциал межэлектронного взаимодействия в аммиаке.

приведена зависимость эффективного двумерного потенциала от расстояния между сольватированными электронами.

Для двумерного случая интегро-дифференциальное уравнение (7а) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{\partial \ln F_1(\rho)}{\partial \rho} + \frac{\nabla_{\rho} \varphi(\rho)}{\vartheta} + \frac{1}{\vartheta v} \int \frac{\partial}{\partial \rho} K(\rho - \rho') F_1(\rho') \rho' d\rho' = 0, \quad (8)$$

где двумерный эффективный потенциал взаимодействия

$$K(\rho) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} K(\rho, z) dz, \quad \rho = (x^2 + y^2)^{1/2}. \quad (9)$$

Выполнив интегрирование уравнения (8) по ρ' , получим нелинейное интегральное уравнение для функции $F_1(\rho)$:

$$\ln[F_1(\rho)\lambda] + \frac{\varphi(\rho)}{\vartheta} + \frac{1}{\vartheta v} \int \frac{\partial}{\partial \rho} K(\rho - \rho') F_1(\rho') \rho' d\rho' = 0. \quad (10)$$

где λ — нормировочная постоянная функции $F_1(\rho)$. Тривиальным решением уравнения (10) является решение, соответствующее пространственно однородному распределению электронов $F_1 = \text{const}$. Однако, как известно из теории нелинейных интегральных уравнений [7], это уравнение может иметь при некоторых критических значениях параметров решения, отличающиеся от тривиального решения.

Будем искать решение интегрального уравнения (10), слабо отличающееся от тривиального решения. Для этого воспользуемся разложениями вблизи однородного распределения электронов:

$$F_1(\rho) = \chi_0 + \frac{(\vartheta_0 - \vartheta)^{1/2}}{\vartheta_0^{1/2}} \chi_1(\rho) + \frac{(\vartheta_0 - \vartheta)}{\vartheta_0} \chi_2(\rho) + \dots, \quad \chi_1 \ll \chi_0,$$

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{(\vartheta_0 - \vartheta)^{1/2}}{\vartheta_0^{1/2}} \lambda_1 + \frac{(\vartheta_0 - \vartheta)}{\vartheta_0} \lambda_2 + \dots,$$

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{1}{\vartheta_0} + \frac{(\vartheta_0 - \vartheta)}{\vartheta_0^2} + \dots,$$

$$\varphi(\rho) = \varphi_0 + \frac{(\vartheta_0 - \vartheta)^{1/2}}{\vartheta_0^{1/2}} \varphi_1(\rho) + \frac{(\vartheta_0 - \vartheta)}{\vartheta_0} \varphi_2(\rho) + \dots \quad (11)$$

Здесь введено критическое значение параметра $\vartheta_0 \geq \vartheta$, при котором в решениях нелинейного уравнения (10) появляются решения, отличающиеся от тривиальных.

Используя ряды разложения (11), в первом приближении по малому параметру $(\vartheta_0 - \vartheta)^{1/2} / \vartheta_0^{1/2}$ из уравнения (10) получим линейное интегральное уравнение

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_0} + \chi_1(\rho) + \frac{e\varphi_0\chi_1(\rho)}{\vartheta_0} + \frac{e\varphi_1(\rho)\chi_0}{\vartheta_0} + \frac{1}{\vartheta_0 v} \int K(\rho - \rho') \chi_1(\rho') \rho' d\rho' = 0, \quad (12)$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} V^{-2/3} \int \chi_0(\rho) \rho d\rho = 1, \quad \lim_{V \rightarrow \infty} V^{-2/3} \int \chi_1(\rho) \rho d\rho = 0.$$

Функция χ_0 соответствует однородному и изотропному распределению электронов. Для распределения сольватированных электронов, слабо отличающегося от однородного распределения ($\chi_1 \ll \chi_0$), потенциал $\varphi_0 = 0$.

Будем искать решение однородного линейного интегрального уравнения (12) в периодической форме: $\chi_1 \sim \exp(ik\rho)$, где k — волновое число. В соответствии с уравнением (2) потенциал $\varphi_1(\rho)$ также выбираем в форме $\exp(ik\rho)$ при дополнительном учете дебаевского экранирования. Принимая решение в таком виде, после выполнения интегрирования получим из уравнения (12) критерий ответвления периодических решения от тривиальных, т.е. получим условия, при которых спонтанно появляется на фоне однородного распределения периодическая составляющая двумерного зарядового распределения

$$1 + \frac{4\pi e^2 N}{\varepsilon_s (k^2 + \kappa^2) V \vartheta_0} + \frac{N\sigma(k)}{V \vartheta_0} = 0, \quad (13)$$

где фурье-преобразование двумерного потенциала взаимодействия (рис. 3) имеет вид:

$$\sigma(k) = \int_0^{\infty} K(\rho) \rho \cos(k\rho) d\rho.$$

Минимум $\sigma(k) < 0$ соответствует оптимальному значению волнового вектора $k_{\text{опт}}$.

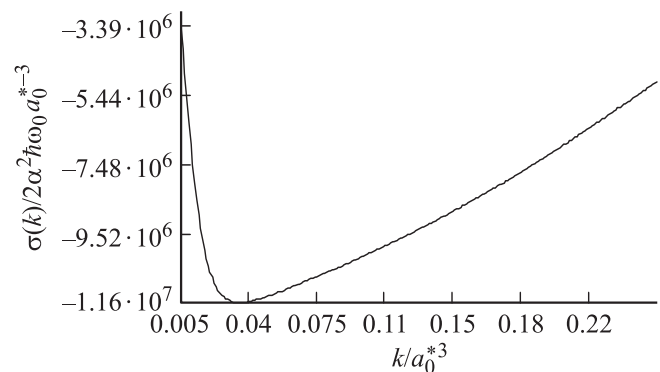


Рис. 3. Фурье-преобразование потенциала $K(\rho)$ для концентрации $N = 5 \cdot 10^{17} \text{ c}^{-3}$.

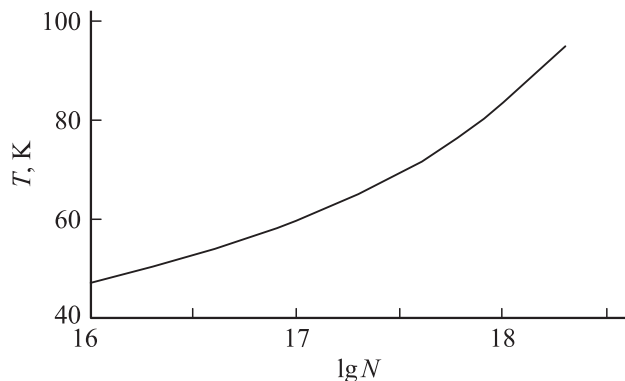


Рис. 4. Зависимость критической температуры появления двумерной периодической компоненты в распределении электронов в аммиаке от концентрации электронов.

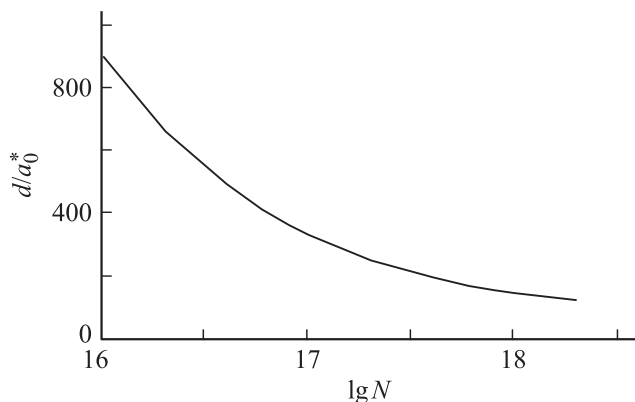


Рис. 5. Зависимость постоянной двумерной периодической структуры в распределении сольватированных электронов от концентрации.

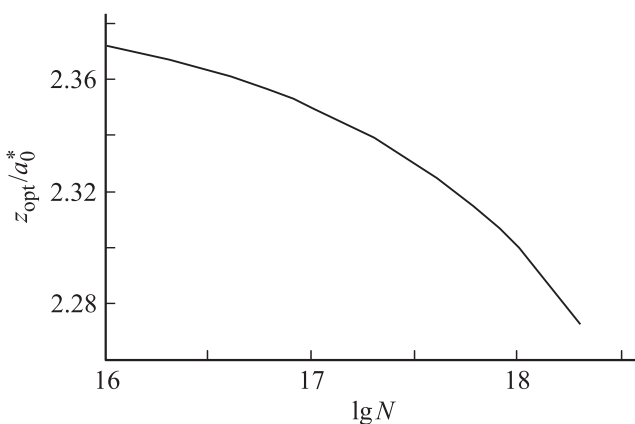


Рис. 6. Зависимость оптимального расстояния между двумерными периодическими электронными структурами от концентрации.

Из соотношения (13) можно определить критическую температуру ϑ_0 для заданной концентрации электронов, ниже которой на фоне однородного распределения самопроизвольно возникает двумерная периодическая компонента в распределении сольватированных элект-

тронов. С увеличением концентрации сольватированных электронов критическая температура $T_{cr} = \vartheta_0/k_B$, в области температур ниже которой существует периодическая компонента в распределении электронов, возрастает (рис. 4), а постоянная периодической структуры $d = 2\pi/k_{opt}$, как и следовало ожидать уменьшается (рис. 5).

Оптимальное расстояние z_{opt} между двумерными периодическими электронными структурами определяется из условия $d\Phi(z)/dz = 0$, где одномерный парный потенциал

$$\Phi(z) = 2\pi \int_0^{\infty} \Phi(\rho, z) \rho d\rho. \quad (14)$$

Расстояние z_{opt} определяющее расстояние между плоскостями двумерных периодических распределений, с увеличением концентрации электронов монотонно уменьшается (рис. 6). Такая периодическая структура для потенциала (9) может рассматриваться как возбуждение трехмерной периодической структуры [8].

Сравнив потенциальную энергию

$$U = \frac{1}{2v^2} \iint_V \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

для периодического двумерного состояния электронов и однородного распределения получим, что при температуре ниже критической $U_{period}/U_{homogen} > 1$ для всей области существования периодического состояния электронов, т.е. двумерное периодическое состояние сольватированных электронов является энергетически более выгодным, чем однородное распределение электронов.

Автор признателен профессору G. Iadonisi за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.-Л.: ГИТТЛ, 1946. 97 с.
- [2] Мухоморов В.К. // Опт. и спектр. 1993. Т. 74. № 6. С. 1083; ФТТ. 2006. Т. 41. Вып. 5. С. 622.
- [3] Iadonisi G., Mukhomorov V.K., Cantele G., Ninno D. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 2. P. 094 305.
- [4] Мухоморов В.К. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 12. С. 40; ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 8. С. 1.
- [5] Фишер И.З. Статистическая теория жидкости. М.: ГИТТЛ, 1961. 277 с.
- [6] Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. М.-Л.: ГИТТЛ, 1951. 256 с.
- [7] Смирнов Н.С. Введение в теорию нелинейных интегральных уравнений. Л.-М.: Главная редакция общетехнической литературы, 1936. 122 с.
- [8] Власов А.А. Нелокальная статистическая механика. М.: Наука, 1978. 284 с.