

01;05;11

Флуктуирующее кулоновское поле около поверхности ионных диэлектриков

© С.Г. Пржибельский

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: przhi@mail.ru

(Поступило в Редакцию 27 сентября 2010 г.)

Проведено аналитическое и численное исследование пространственного распределения плотности энергии флуктуирующего электрического поля около поверхности модельного ионного кристалла в зависимости от его температуры. Установлено, что плотность энергии флуктуирующего поля убывает с расстоянием h от поверхности кристалла по закону $h^{-3.3}$. Энергия флуктуирующего поля увеличивается с ростом температуры, и она не нулевая при -273°C из-за квантовых нулевых колебаний ионов в решетке.

Введение

Около поверхности ионного диэлектрика есть кулоновское поле даже при идеальном кристаллическом расположении ионов. Это поле меняется на поверхности диэлектрика с периодом решетки a , что очевидно, и оно спадает по экспоненциальному закону на масштабе a по мере удаления от поверхности [1,2].

Смещения ионов из узлов идеальной решетки разрушают симметрию распределения зарядов, и это может изменить характер спада поля вне кристалла. Так, в частности, при поляризации ионного кристалла внешним полем происходит малое, но когерентное смещение ионов. В результате этого появляется поле поляризации, которое спадает вне кристалла на масштабе, определяемом его размером. Отметим, что энергия поля, появляющегося вследствие смещения ионов, производится частью работы, затрачиваемой на деформацию решетки.

Ионы в решетке смещаются из-за теплового движения. Создаваемое тепловым фактором поле флуктуирует, и его среднее значение нулевое. Но энергия этого флуктуирующего поля не нулевая, и ее зависимость от температуры определяется, во-первых, амплитудами колебаний ионов и, во-вторых, корреляцией их смещений.

Амплитуда колебаний ионов растет с температурой, и это увеличивает флуктуирующее поле. Но при малом отличии смещений соседних ионов противоположных знаков, как в длинноволновой акустической моде, создаваемое ими поле нивелируется. При высокой температуре возбуждаются коротковолновые моды и смещения соседних ионов при этом коррелированы слабо. При низких температурах возбуждаются преимущественно длинноволновые моды и при этом поляритонами образуются протяженные поляризованные области, масштабом которых определяется характер спада электрического поля около кристалла. Так, когерентные колебания ионов в наночастице ионного кристалла создают около нее поле диполя [3].

Рассмотрение электрического поля около ионного кристалла возможно с двух позиций — дискретного

и континуального описания распределения заряда в диэлектрике. В первом [1,2] — статическое кулоновское поле около кристаллической решетки можно описать на масштабах соразмерных с периодом решетки. Во втором [4,5] — флуктуирующее электрическое поле около кристаллов связывается с их диэлектрической проницаемостью — характеристикой, сглаженной по периоду решетки. В таком подходе кулоновские поля на удалениях, сопоставимых с периодом решетки, описываются некорректно. Здесь будут представлены исследования флуктуирующих кулоновских полей ионного кристалла с позицией дискретного подхода.

Характер флуктуирующего кулоновского поля на нанометровых расстояниях от поверхности реальных ионных кристаллов зависит не только от характеристик их объемных мод, но и от строения их граней. Поэтому расчет поля около реальных кристаллов весьма трудоемок и длителен. Здесь будут определены стационарные характеристики флуктуирующего кулоновского поля около поверхности модельного кристалла.

Оценки

Заряд в ячейке ионного кристалла хотя и рассредоточен, но сконцентрирован около иона в небольшой части ячейки. Смещение иона в ячейке изменяет распределение заряда в ней и поле вокруг. При малом смещении иона можно пренебречь изменением распределения заряда в ячейке [6]. Тогда потенциал в точке \mathbf{r} , вдали от заряда q_n , смещенного на \mathbf{l}_n из его положения \mathbf{n} в идеальной простой кубической решетке, будет равен

$$\Phi_n(\mathbf{r}) = \frac{q_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{n} - \mathbf{l}_n|} \approx \frac{q_n}{|\mathbf{r}_n|} + \frac{q_n \mathbf{l}_n \mathbf{r}_n}{|\mathbf{r}_n|^3} = \frac{q_n}{r_n} + \varphi_r(\mathbf{r}).$$

Здесь

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{r} - \mathbf{n}, \quad \mathbf{n} = a(n_1 \mathbf{e}_1 + n_2 \mathbf{e}_2 + n_3 \mathbf{e}_3)$$

и n_j — целые числа, а \mathbf{e}_j — орты главных осей кристалла. На большом по сравнению с $|\mathbf{l}_n|$ расстоянии от зарядов кулоновский потенциал $\Phi(\mathbf{r}) = \sum_n \Phi_n(\mathbf{r})$

складывается из двух частей: регулярной — от ионов идеальной решетки, и случайной — от диполей с моментом $\mathbf{p}_n = q_q \mathbf{l}_n$ в узлах этой решетки. Вклад первого спадает резко (экспоненциально) по мере удаления от поверхности. Вклад второго определим для случайной изотропной ориентации \mathbf{p}_n и отсутствия корреляции между разными диполями. Изотропия ориентации диполей, создающих случайное поле, оправдана для основной их части в объеме кристалла, где направление смещений ионов ни чем не выделено.

Суммарный потенциал диполей равен $\varphi(\mathbf{r}) = \sum_n \varphi_n(\mathbf{r})$. Распределение этого случайного потенциала в пространстве характеризует двухточечный коррелятор

$$P_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \varphi(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}') \rangle = \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \langle \varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})\varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}') \rangle = \frac{\sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \langle (\mathbf{p}_n \mathbf{r}_n)(\mathbf{p}_m \mathbf{r}'_m) \rangle}{(r_n r'_m)^3},$$

где усреднение $\langle \rangle$ выполняется по всем ориентациям и величинам диполей. При отсутствии корреляции ориентаций у диполей получается

$$\langle p_{jn} p_{gm} \rangle = \delta_{jg} \delta_{n,m} \langle p_{jn}^2 \rangle = \frac{\delta_{jg} \delta_{n,m} \langle \mathbf{p}_n^2 \rangle}{3}$$

и

$$P_2 = p^2 \sum_n (r_n r'_n)^{-2},$$

где $p^2 = \langle \mathbf{p}_n^2 \rangle$.

Заметим, что $\langle \varphi(\mathbf{r}) \rangle = 0$, поэтому коррелятор $\langle \Phi(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r}') \rangle$ представляется двумя вкладами: от регулярного и флуктуирующего потенциалов. Из сопоставления вкладов можно определить, как проявляется флуктуирующее поле. Сначала определим квадрат дисперсии флуктуирующего потенциала:

$$P = P_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = p^2 \sum_n r_n^{-4} = p^2 a^{-4} \sum_n |\underline{h}\mathbf{e}_3 + \mathbf{n}|^{-4} = p^2 a^{-4} \sum_n [(\underline{h} + n_3)^2 + n_2^2 + n_1^2]^{-2},$$

где n_2 и $n_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; $n_3 = 0, 1, 2, \dots$ и $\underline{h} = h/a$.

Считается, что ионы кристалла находятся в полупространстве $n_3 > 0$ и $\mathbf{r} = -h\mathbf{e}_3$. Тут точка \mathbf{r} находится на проходящем через узел $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ перпендикулярно к поверхности кристалла. В плоскости, параллельной поверхности, P будет меняться с периодом решетки. Амплитуда этих латеральных изменений уменьшается по мере удаления от поверхности и ее относительная величина порядка \underline{h}^{-2} . В исследуемом здесь случае латеральные изменения считаются несущественными и не рассматриваются.

Оценка P получается из замены суммирования интегрированием

$$P(h) = p^2 a^{-4} \int_0^\infty dn_3 \int_{-\infty}^\infty dn_2 dn_1 [(\underline{h} + n_3)^2 + n_2^2 + n_1^2]^{-2} = \frac{\pi p^2}{a^3 h}.$$

Результат дает степенной закон убывания квадрата дисперсии флуктуирующего потенциала. Отметим, что этот результат хорошо согласуется с численными расчетами суммы для $\underline{h} > 5$. Степенное убывание флуктуирующего потенциала по мере удаления от поверхности кристалла принципиально менее резкое, чем экспоненциальное убывание регулярного потенциала.

Дисперсия потенциала — величина не измеряемая. Определим измеряемую среднюю плотность энергии флуктуирующего поля: среднее значение квадрата напряженности поля: $\mathbf{E} = -\nabla\varphi(\mathbf{r})$. Средняя плотность энергии $4\pi Q(\mathbf{r})$ флуктуирующего поля получается из коррелятора потенциала следующим действием:

$$Q(\mathbf{r}) = \nabla\nabla' P_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} = 4p^2 \sum_n r_n^{-6} = 4p^2 a^{-6} \sum_n [(\underline{h} + n_3)^2 + n_2^2 + n_1^2]^{-3}.$$

Оценка $Q(h)$ получается при замене суммирования интегрированием

$$Q(h) = p^3 a^{-6} \int_0^\infty dn_3 \int_{-\infty}^\infty dn_2 dn_1 [(\underline{h} + n_3)^2 + n_2^2 + n_1^2]^{-3} = \frac{\pi p^2}{6a^3 h^3}.$$

Закон убывания h^{-3} , оправданный здесь в случае $\underline{h} \gg 1$, получается и из расчета ближнего поля термостимулированного излучения из диэлектрической среды [5, с. 95]. Заметим, что $Q(h) \propto h^{-2} P(h)$, что является следствием степенного характера спада флуктуирующего поля около границы кристалла.

Сравним значения плотности энергии за границами совершенного ионного кристалла и ионной решетки с неупорядоченным смещением ее узлов. Величина первой — порядка $q^2 a^{-4} \exp(-2h/a)$, а второй — порядка $Q(h) \propto q^2 \tau^2 / a^3 h^3$, где средние смещения узлов $\tau \ll a$. Второе значение больше первого, когда $\tau^2 a / h^3 > \exp(-2h/a)$. Величина τ^2 зависит от θ — температуры кристалла, и пропорциональна ей при $\theta > \theta_D$ — температуры Дебая. Оценим τ^2 из соотношения $M\Omega^2 \tau^2 = \theta$, связывающего с температурой энергию колебаний иона с массов M , колеблющегося с предельной частотой Ω . Полагая $\Omega = 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $M = 10^{-22} \text{ g}$ и $\theta = 10^{-14} \text{ erg}$, получим $\tau^2 = 10^{-16} \text{ cm}^2$.

При $a = 0.6 \text{ nm}$ и $(\tau/a)^2 = 10^{-3}$ получается критерий превосходства флуктуирующего поля над регулярным: $0.1a/h < \exp(-0.66h/a)$, что выполняется при $h > 6.3a$, т. е. на расстояниях, больших нескольких нанометров от поверхности. Там плотность энергии флуктуирующего поля менее $4 \cdot 10^{-3}$ плотности внутрикристаллического поля, и при этом вероятные напряженности флуктуирующего поля могут быть $\sim 10^6 \text{ V/cm}$. Отметим, что плотность энергии тепловой электромагнитной энергии в вакууме $\sim \theta^4/(\hbar c)^3$ — меньше чем $10^{-4} Q$ ($h = 10 \text{ nm}$) при температуре $\theta = 0.03 \text{ eV}$ (300°K).

Обнаружение электрических полей около поверхности кристаллов — непростая экспериментальная задача. На расстоянии порядка периода решетки от поверхности кристалла на атомы и молекулы действуют квантовые химические силы, обычно превышающие рассматриваемые кулоновские.

На нанометровых расстояниях от кристалла на атомы и молекулы действуют силы Ван-дер-Ваальса. Энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса убывает с расстоянием от поверхности, как и плотность энергии флуктуирующего поля, по закону h^{-3} . Это результат того, что взаимодействие Ван-дер-Ваальса порождается флуктуациями кулоновского поля как кристалла, так и атомных частиц. При этом можно выделить вклад поля кристалла, и он может быть определяющим во взаимодействии [7]. Отметим, что обсуждаемое кулоновское поле имеет характер стационарного случайного процесса. И это его отличие от взаимодействия Ван-дер-Ваальса может проявиться в уширении и сдвиге спектральных линий атомов около диэлектриков [8].

Расчет

В приведенных оценках считалось, что смещения ионов из узлов решетки некоррелированные, что не так при $\theta < \theta_D$. Корреляция влияет на зависимость характеристик флуктуирующего поля от θ и h . Эти влияния будут определены ниже численно.

Смещение \mathbf{l}_n — случайная функция времени из-за теплового и квантового характера движения иона. Поэтому $\varphi(\mathbf{r}, t)$ флуктуирует в пространстве и со временем. Квантовое движение ионов описывается векторным оператором смещения $\mathbf{I}(\mathbf{n}, t)$. Его компоненты вдоль ортов решетки \mathbf{e}_μ ($\mu = 1, 2, 3$) представляются в виде [8]

$$l_\mu(\mathbf{n}, t) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \beta_{\mu\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n} - it\omega_{\mu\mathbf{k}}) b_{\mu\mathbf{k}}, \quad (1)$$

где $b_{\mu\mathbf{k}}$ и $b_{\mu\mathbf{k}}^+$ — операторы рождения и уничтожения фононов, поляризованных вдоль \mathbf{e}_μ и с волновыми векторами $\mathbf{k} = k_1\mathbf{e}_1 + k_2\mathbf{e}_2 + k_3\mathbf{e}_3$, N — число ионов в кристалле и $\beta_{\mu\mathbf{k}} = [\hbar/2M\omega_{\mu\mathbf{k}}]^{1/2}$ — амплитуды нулевых колебаний иона с массой M на частоте $\omega(\mu, k_j)$ для $-\pi/a < k_j < \pi/a$ и $j = 1, 2, 3$.

Вычисления пространственно-временных квантовых корреляторов для решеточных систем длительные на ма-

шинах с производительностью персонального компьютера. Здесь ограничимся расчетом только стационарной плотности энергии $4\pi Q(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{E}(\mathbf{r})^2 \rangle_\theta$, где скобки $\langle \dots \rangle_\theta$ означают квантовое усреднение смещений всех ионов в кристалле при температуре θ .

Для вычисления $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r})^2 \rangle_\theta$ нужно определить $\langle p_{\mu n} p_{\gamma m} \rangle_\theta = q_n q_m \langle l_\mu(\mathbf{n}) l_\gamma(\mathbf{m}) \rangle_\theta$. Заметим, что ион в решетке смещается вдоль \mathbf{e}_μ волнами в кристалле, поляризованными по \mathbf{e}_μ и с волновыми векторами \mathbf{k} , направленными по главным осям. При термодинамическом равновесии все моды статистически не связаны и поэтому

$$\langle l_\mu(\mathbf{n}) l_\gamma(\mathbf{m}) \rangle_\theta = \delta_{\mu\gamma} \langle l_\mu(\mathbf{n}) l_\mu(\mathbf{m}) \rangle_\theta = \delta_{\mu\gamma} L_\mu(\mathbf{n}, \mathbf{m}). \quad (2)$$

В кубической решетке моды, распространяющиеся вдоль \mathbf{e}_μ , имеют две поперечных и одну продольную поляризацию. Дисперсии — зависимости $\omega[\mu, k_j]$ — продольных и поперечных мод различаются. Но это не будет учитываться, и будет рассмотрена модель только с одной зависимостью для всех мод $\omega(\mu, k_j)$: $\omega_k = 2\Omega |\sin(|\mathbf{k}|a/2)|$. В такой грубой модели $L_\mu(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = L(\mathbf{n}, \mathbf{m})$ — величине, одинаковой для всех поляризаций и направлений распространения мод. Из непосредственных вычислений получается

$$L(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}}^2 \cos[\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})] \text{cth} \left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\theta} \right). \quad (3)$$

С учетом (2) и (3) получается выражение для

$$4\pi Q(\mathbf{r}) = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}}^2 \text{cth} \left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\theta} \right) w(\mathbf{k}) \rightarrow \left(\frac{a^3 \hbar}{16\pi^3 M} \right) \times \frac{\int_{\square} d\mathbf{k} w(\mathbf{k}) \text{cth}(\hbar\omega_{\mathbf{k}}/2\theta)}{\omega_{\mathbf{k}}}, \quad (4)$$

где

$$w(\mathbf{k}) = 27 \sum_{\mu\gamma} \left| \frac{\sum_{\mathbf{n}} q_{\mathbf{n}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}) (\mathbf{e}_\mu \mathbf{r}_{\mathbf{n}}) (\mathbf{e}_\gamma \mathbf{r}_{\mathbf{m}})}{r_{\mathbf{n}}^5} \right|^2 - 15 \left| \frac{\sum_{\mathbf{n}} q_{\mathbf{n}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n})}{r_{\mathbf{n}}^3} \right|^2, \quad (5)$$

и $q_{\mathbf{n}} = q \exp[i\pi(n_1 + n_2 + n_3)]$. Переход $\sum_{\mathbf{k}} \dots \rightarrow \int_{\square} d\mathbf{k} \dots$ в [4] выполнен стандартным образом, Интегрирование ограничено, как для бесконечного кристалла, областью $-\pi/a < k_i < \pi/a$. При этом, разумеется, не учитываются особенности строения границы кристалла.

Вычисления (4) и (5) выполнялись численно при изменении n_1 и n_2 от -60 до 60 и $1 \leq n_3 \leq 60$. Результаты расчета для расстояний $\hbar = 10, 13, 15, 20$ и температур θ от нуля до $\theta = 2\pi\hbar\Omega \approx 1.6\theta_D$ приведены на рис. 1 и 2.

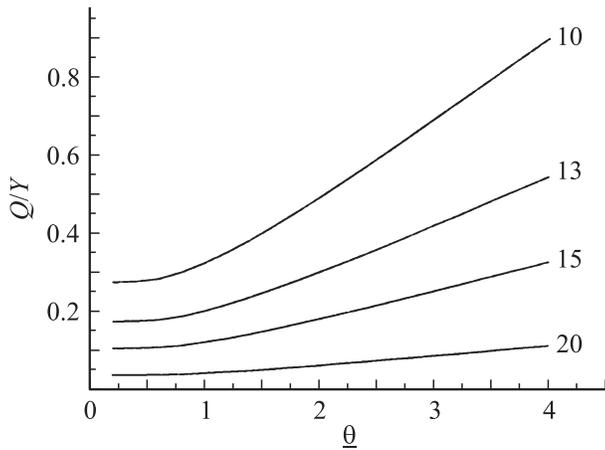


Рис. 1. Зависимости приведенной средней плотности энергии Q/Y от приведенной температуры $\theta = 2\theta/\pi\hbar\Omega \approx \theta/0.4\theta_D$ на расстояниях \hbar , равных числам, указанным около соответствующих кривых. Величина $Y = (3/4\pi)^3(q/a^2)^2(\hbar/\pi M a^2 \Omega)$.

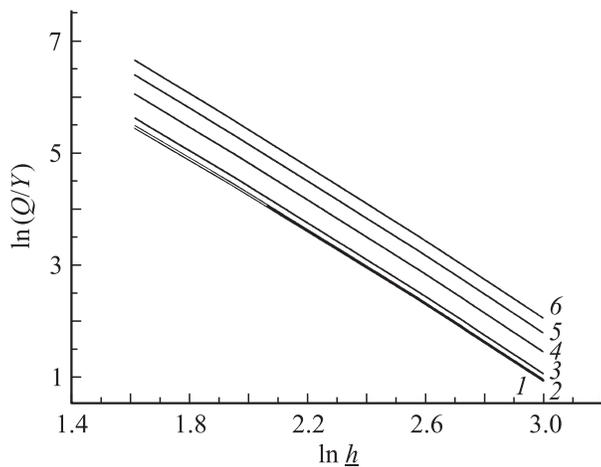


Рис. 2. Зависимость приведенной средней плотности энергии Q/Y от приведенного расстояния \hbar в двойном логарифмическом масштабе при приведенных температурах $\theta = 0$ (кривая 1); 0.5 (2); 1 (3); 2 (4); 3 (5) и 4 (6). Наклоном линий определяется зависимость $Q \propto \hbar^{-3.3}$.

Заключение

Из расчетов следует, что зависимость плотности энергии флуктуирующего поля

1) растет линейно с температурой при $\theta > \theta_D$ и имеет ненулевое значение при -273°C ,

2) хорошо аппроксимируется степенной формой $(\hbar/a)^{-3.3}$ на нанометровых удалениях от поверхности, что несколько отличается от $(\hbar/a)^{-3}$, получающейся при континуальном описании.

Эти результаты объясняются тем, что смещения соседних ионов в кристалле коррелированы даже при высокой температуре, а флуктуирующее поле при -273°C создается квантовыми флуктуациями положений ионов. Надо заметить, что эффект корреляции описан в рамках

модели, в которой дисперсионные соотношения у всех мод считались акустическими. Реальные дисперсии волн в ионном кристалле существенно отличаются от модельной дисперсии, и это отличие должно проявиться в особенностях зависимости интенсивности флуктуирующего поля от температуры.

Здесь были рассмотрены флуктуации поля около плоской границы макроскопического ионного кристалла. Как отмечалось, около ионных нанокристаллов флуктуирующие поля могут усиливаться благодаря модам когерентных колебаний всех ионов частицы. Такое усиление может получаться и около шероховатостей поверхностей. В таких ситуациях флуктуирующие поля могут влиять на взаимодействие с кристаллом оседающих на его поверхность атомов и молекул и на образование на поверхности наноструктур.

На изложение данной работы существенно повлияли критические замечания Т.А. Варганияна, и автор благодарен ему за это.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК 02.740.11.0211.

Список литературы

- [1] *Lennard-Jones J.E., Dent B.M.* // Trans. Faraday Soc. 1928. Vol. 24. P. 92.
- [2] *Бордо В.Г.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. Т. 9. С. 33–38.
- [3] *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 460 с.
- [4] *Поверхностные поляритоны.* Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред. М.: Наука, 1985. 525 с.
- [5] *Виноградов Е.А., Дорофеев И.А.* Термостимулированные электромагнитные поля твердых тел. М.: Физматлит, 2010. 483 с.
- [6] *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. Т. 2, М.: Мир, 1979. 156 с.
- [7] *Бараиш Ю.С.* Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 284 с.
- [8] *Пржибельский С.Г.* // Опт. и спектр. 2006. Т. 102. С. 885–888.
- [9] *Косевич А.М.* Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука, 1972. С. 55.