

## Особенности электронного обмена ионов с металлическими нанокластерами

И. К. Гайнуллин<sup>a</sup>

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
физический факультет, кафедра физической электроники.  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

Поступила в редакцию 23.03.2019, после доработки 24.06.2019, принята к публикации 27.06.2019.

В статье представлены результаты теоретико-расчетного исследования электронного обмена ионов с металлическими нанокластерами. Для экспериментального исследования электронной структуры и поверхностной реактивной способности металлических нанокластеров активно используются сканирующая туннельная микроскопия и электронный обмен при рассеянии медленных ионов. Из-за сложности постановки прямых экспериментов компьютерное моделирование является важным инструментом для изучения наноструктур. Результаты расчета собственных значений волновой функции электрона хорошо описывают пространственное распределение электронной плотности на поверхности нанокластера, полученное с помощью сканирующей туннельной микроскопии. В силу малых размеров нанокластера энергия электронов внутри него квантуется, а пространственное распределение электронной плотности имеет дискретный характер. Квантование энергии электрона (дискретная электронная структура) существенным образом влияет на резонансные электронные процессы, включая электронный обмен ионов с нанокластерами и туннелирование электронов в сканирующей туннельной микроскопии. На примере модельной задачи туннелирования электрона с отрицательного иона на нанокластер было показано, что дискретная электронная структура проявляется в виде квантово-размерного эффекта электронного обмена и немонотонной зависимости дифференциальной проводимости от напряжения смещения. Также дано количественное объяснение экспериментально-зарегистрированного эффекта сильного (на порядок) увеличения вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов на металлических нанокластерах, по сравнению со случаем массивных образцов.

**Ключевые слова:** нанокластеры, квантовые электронные состояния, рассеяние медленных ионов, зарядовый (электронный) обмен, сканирующая туннельная микроскопия.

УДК: 537.534. PACS: 79.20.Rf, 34.35.+a, 73.40.Gk, 73.63.-b, 73.20.At, 02.70.-c.

### ВВЕДЕНИЕ

Ключевым отличием металлических наноструктур от макроскопических объектов является то, что в силу ограниченных размеров наноструктур энергия электронов в них квантуется, а пространственное распределение электронной плотности имеет дискретный характер. С точки зрения фундаментальной науки квантовое поведение наноструктур перспективно для развития разнообразных новых технологий, например одноэлектронных транзисторов или молекулярных компьютеров [1–4]. В части практического применения наноструктуры уже используются в качестве газовых сенсоров [5–9] и катализаторов. Например, в последнее время большое количество исследований посвящено нанокластерам золота, которые проявляют высокую каталитическую активность и могут эффективно окислять СО и гидрокарбонаты [1, 10–17].

Для понимания физических процессов, происходящих с участием наноструктур, необходимо знание их локальной электронной структуры и поверхностной реактивной способности [18–21]. Для изучения электронной структуры металлических нанокластеров широко применяется сканирующая туннельная микроскопия (СТМ/СТС) [22–25]. В режиме сканирующей туннельной спектроскопии при фиксированном положении иглы микроскопа зависимость дифференциальной проводимости  $dI/dV$  от напряжения смещения имеет четко выраженные максимумы, соответствующие дискретной плотности электронных

состояний в нанокластере [26]. А при сканировании вдоль поверхности нанокластера проявляется дискретное пространственное распределение электронной плотности [26].

Поверхностная реактивная способность нанокластеров сильно зависит от процессов электронного обмена с соседними молекулами/атомами/ионами [27–30]. Поэтому взаимодействие ионов с поверхностью [31–47], и, особенно электронный обмен при рассеянии медленных ионов (РМИ), являются хорошими методиками для изучения реактивной способности. Отметим, что РМИ позволяет варьировать время взаимодействия за счет изменения энергии пучка, и тем самым отслеживать динамику процесса электронного перехода. Характерная энергия ионов составляет 1–2 кэВ, что соответствует скорости движения 0.05 ат. ед. и времени взаимодействия ионов с поверхностью порядка сотен ат. ед. ( $\sim 10^{-16}$  сек.). При взаимодействии ионов с поверхностью проявляются два типа процессов электронного обмена: одноэлектронный процесс резонансного электронного обмена (туннелирования) и двухэлектронные Оже-процессы. Именно резонансный электронный обмен вблизи уровня Ферми наиболее соответствует условиям протекания химических реакций [48]. Отметим, что резонансный электронный обмен доминирует при нейтрализации положительных ионов щелочных металлов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) и формировании/распаде большинства отрицательных ионов (в том числе  $\text{H}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Важным преимуществом метода РМИ является то, что за счет разницы в энергетических потерях рассеянного иона,

<sup>a</sup> E-mail: Ivan.Gainullin@physics.msu.ru

в энергетическом спектре можно различить сигналы, полученные от нанокластера и материала подложки. В то же время наблюдение эффектов, связанных с дискретной электронной структурой нанокластеров, в экспериментах по электронному обмену с ионами затруднено (маловероятно), т.к. в процессе движения иона происходит электронный обмен с несколькими уровнями и, таким образом, дискретность электронной структуры «усредняется». Кроме того, в экспериментах по рассеянию ионов щелочных металлов на нанокластерах наблюдается другой интересный факт: вероятность нейтрализации ионов на нанокластерах золота возрастает почти на порядок по сравнению со случаем макроскопического образца Au.

Для общего теоретического описания туннельных процессов в наносистемах часто применяются подходы, основанные на диаграммной технике Келдыша и методе неравновесных функций Грина [49–54], основном кинетическом уравнении (Pauli master equation) [55, 56], и квантовом методе Монте-Карло [57]. Теоретические подходы для описания резонансного электронного обмена между ионами и поверхностью твердых тел рассмотрены в разд. 1.1. Теоретически электронный обмен ионов с тонкими металлическими пленками и нанокластерами (островковыми пленками) ранее изучался достаточно интенсивно [58–64]. Был получен ряд интересных результатов, в частности квантово-размерный эффект электронного обмена, когда при фиксированном расстоянии до поверхности эффективность электронного туннелирования немонотонно зависит от размеров нанокластера [65–68]. Однако сравнение с экспериментальными данными практически не проводилось в силу сложности постановки «прямых» экспериментов.

В данной статье представлено сравнение результатов расчетного моделирования резонансного электронного обмена с нанокластерами и известных экспериментальных данных. В разд. 1 приводится постановка рассматриваемой задачи и описываются методы моделирования резонансного электронного обмена и расчета вероятности электронного перехода. В разд. 2.1 рассматривается дискретная электронная структура нанокластеров и ее влияние на электронный обмен. В разд. 2.2 рассматриваются особенности нейтрализации ионов на металлических нанокластерах и приводится объяснение увеличения вероятности нейтрализации по сравнению со случаем макроскопических образцов. Разд. 3 содержит выводы по работе.

Для удобства в данной статье используется атомная система единиц (если явно не оговорено иное). В атомной системе единиц  $m_e = e = \hbar = 1$ ; например 1 ат. ед. расстояния равна  $0.53 \text{ \AA}$ , 1 ат. ед. времени равна  $2.419 \cdot 10^{-17} \text{ с}$ , and 1 ат. ед. скорости равна  $2.188 \cdot 10^8 \text{ см/с}$ .

## 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

### 1.1. Постановка задачи и физическая модель

В общем случае резонансный электронный обмен между ионом и поверхностью твердого тела описывается многоэлектронным нестационарным уравнением

Шредингера:

$$i \frac{d\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)}{dt} = \hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t).$$

Решение многоэлектронного уравнения Шредингера в общем виде задача неосуществимая и требует ряда упрощений. Важным упрощением является приближение Борна—Оппенгеймера, в котором используется тот факт, что масса электрона много меньше массы атомного ядра. Следовательно, электронные процессы проходят намного быстрее и практически не влияют на атомные. Поэтому можно разделить атомные и электронные волновые функции и представить суммарную волновую функцию в виде их произведения. Это позволяет рассматривать твердое тело как систему неподвижно закрепленных атомов, а налетающий ион — как движущийся по классической траектории (т.е. на траекторию движения иона не влияют электронные переходы).

При рассмотрении резонансного электронного обмена ионов и атомов с металлами, часто применяется так называемая концепция замороженного атомного ядра и одного туннелирующего (переходящего) электрона. Т.е. рассматривается водородно-подобный атом, состоящий из экранированного атомного ядра и одного электрона, участвующего в зарядовом обмене [69, 70]. Следует отметить, что такой подход успешно применяется не только для атомов щелочных металлов с единственным электроном на внешней оболочке, но и, например, для отрицательного иона водорода  $\text{H}^-$ , в котором оба электрона находятся на одном энергетическом уровне [71]. В силу малых токов первичных ионов (0.1–100 нА), соударение каждого иона с поверхностью происходит независимо от других ионов. Поэтому, с учетом концепции замороженного атомного ядра, фактически рассматривается переход только одного электрона. Многоэлектронные процессы, как правило, игнорируются или учитываются с помощью статистических множителей [70]. Следует отметить, что в сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии наносистем, многоэлектронные процессы, в частности Кулоновское взаимодействие, играют важную роль [72–75]. Например, в работах [76, 77] было предложено объяснение низкочастотной составляющей спектра туннельного тока вида  $1/f^\alpha$ , учитывающее многочастичные взаимодействия и Кулоновское отталкивание.

Относительно строгое квантово-механическое описание резонансного электронного обмена основывается на решении уравнения Шредингера с гамильтонианом Андерсона—Ньюнса [69]. Однако практическая применимость данной модели ограничена необходимостью вычислять матричные элементы взаимодействия, для чего используются существенные допущения, в частности адиабатическое приближение.

При моделировании резонансного электронного обмена часто применяется так называемое адиабатическое приближение (АП) в котором эффективность электронного перехода считается независимой от скорости и текущей заселенности уровня иона/атома [70]. Изменение заселенности уровня

иона/атома и вероятность электронного перехода в рамках адиабатического приближения формально можно получить путем интегрирования полуклассического кинетического уравнения. Несмотря на существенные допущения, многие экспериментальные данные и важные закономерности электронного обмена были объяснены с помощью адиабатического приближения и кинетического уравнения [70].

Наш подход к моделированию резонансного электронного обмена базируется на *методе распространения волновых пакетов* [78], который в отличие от двух предыдущих подходов, не опирается на адиабатическое приближение, что позволяет моделировать более сложные системы и неадиабатические эффекты электронного обмена. Суть метода распространения волновых пакетов заключается в нахождении эволюции волнового пакета туннелирующего электрона  $\psi(\mathbf{r}, t)$  путем численного решения нестационарного трехмерного уравнения Шредингера:

$$i \frac{d\psi(\mathbf{r}, t)}{dt} = \left( -\frac{\Delta}{2} + V_{\text{atom}}(r, t) + V_{\text{surface}}(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

Атом/ион и металлический нанокластер описываются с помощью псевдопотенциалов  $V_{\text{atom}}$  и  $V_{\text{surface}}$ , являющихся прямым аналогом эффективного одноэлектронного потенциала, используемого в теории функционала плотности. Для рассматриваемых в работе ионов и многих металлических поверхностей разработаны аналитические выражения для псевдопотенциалов [71, 79–81].

Уравнение (1) описывает туннелирование электрона через потенциальный барьер, разделяющий ион/атом и нанокластер (рис. 1). Численное решение уравнения Шредингера (1) дает зависимость волновой функции туннелирующего электрона от координат и времени  $\psi(\mathbf{r}, t)$  и, соответственно, плотность функции распределения туннелирующего электрона в каждый момент времени  $\rho(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t) \cdot \psi(\mathbf{r}, t)$ . Проецируя  $\psi(\mathbf{r}, t)$  на основное состояние электрона в атоме, получаем *автокорреляционную функцию*

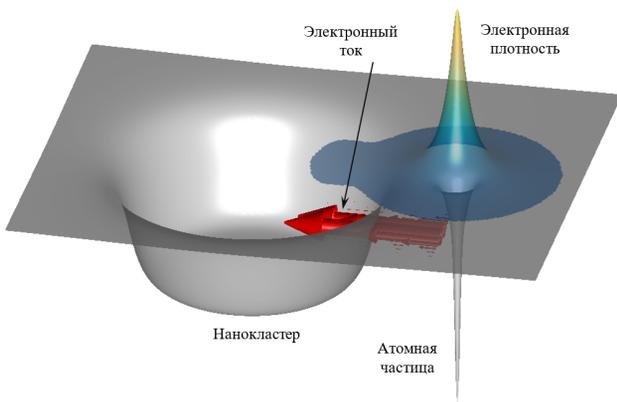


Рис. 1. Иллюстрация задачи электронного обмена между ионом/атомом и нанокластером. Показан потенциальный рельеф системы, видимый туннелирующим электроном (серая поверхность в нижней части), плотность распределения активного электрона (цветная поверхность в верхней части) и поток вероятности (красные стрелки). Более подробные комментарии к рисунку приведены в тексте

системы:

$$A(t) = \langle \psi_g(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (2)$$

квадрат модуля которой дает *заселенность* иона/атома, т.е. вероятность нахождения на нем электрона в основном состоянии:

$$P(t) = |A(t)|^2. \quad (3)$$

Для вычисления вероятности электронного перехода, т.е. вероятности подхвата или потери электрона атомной частицей, необходимо корректно задать траекторию движения атомной частицы, ее начальное зарядовое состояние и определить области, в которых возможна потеря или подхват электрона. Данные вопросы подробно рассмотрены в подразделе 1.2.

Помимо вероятности электронного перехода, важными характеристиками электронного обмена являются: *энергетическое положение* ( $E$ ) и *ширина уровня* ( $\Gamma$ ) иона или атома. Энергетическое положение (или уровень) — потенциальная энергия электрона, находящегося на ионе/атоме в основном состоянии. Например, для положительного иона и электрона, образующих нейтральный атом, энергетическое положение вдали от поверхности равняется энергии однократной ионизации атома. Ширина уровня характеризует эффективность перехода электрона с иона или атома на поверхность, т.е. скорость распада основного состояния. Ширина уровня обратно пропорциональна времени жизни электрона в основном состоянии. Заметим, что энергетическое положение и ширина уровня зависят от ряда параметров, в первую очередь от расстояния до поверхности.

В грубом приближении энергетическое положение и ширина уровня определяются из аппроксимации распада основного состояния электрона по экспоненциальному закону:

$$A(t) = \langle \psi_0(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle \approx \exp(-iE \cdot t) \cdot \exp(-\Gamma \cdot t), \quad (4)$$

т.е. энергетическое положение (в атомной системе единиц) есть частота осциллирующей автокорреляционной функции, а ширина уровня — показатель затухания ее модуля. Точный алгоритм определения энергетического положения учитывает возможность расщепления на несколько уровней, детально он описан в работах [82, 83].

### 1.2. Модель расчета вероятности электронного перехода

Рассмотрим основные положения модели расчета вероятности электронного перехода на примере задачи нейтрализации положительных ионов щелочных металлов, которая будет решаться в подразд. 2.2:

1) Поскольку при резонансном электронном обмене энергия электрона сохраняется, то подхват электрона ионом возможен, если его энергетическое положение соответствует заполненной зоне металла (т.е. находится ниже уровня Ферми). Если уровень иона соответствует свободной зоне (т.е. находится выше уровня Ферми), то происходит потеря электрона.

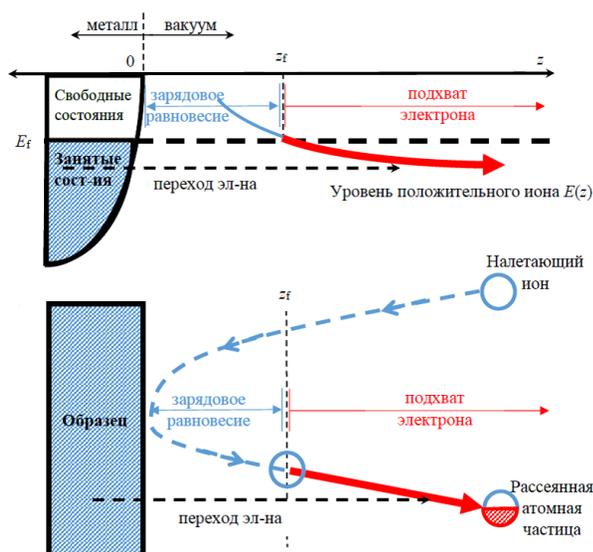


Рис. 2. Иллюстрация модели расчета вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов. Комментарии к рисунку приведены в тексте

2) Известно, что при приближении к плоской металлической поверхности энергетическое положение положительного иона возрастает примерно как  $\Delta E \sim 1/4z$  за счет взаимодействия с зарядами изображения [69, 70]. Таким образом, нейтрализация положительного иона (подхват электрона) происходит на относительно больших расстояниях  $z > z_f$  (см рис. 2), при которых уровень иона находится ниже уровня Ферми;  $z_f$  расстояние, на котором энергетическое положение иона пересекается с уровнем Ферми металла.

3) Важную роль в расчете вероятности нейтрализации играет экспериментально подтвержденный эффект «потери памяти» о начальном зарядовом состоянии, который заключается в том, что конечное зарядовое состояние регистрируемого рассеянного иона/атома не зависит от его начального состояния и траектории движения непосредственно при соударении с поверхностью [84–87]. Так как вблизи поверхности ( $z < 5$  ат. ед.) эффективность электронного обмена достаточно велика, то зарядовое состояние иона/атома быстро принимает равновесное значение, которое зависит от его энергетического положения относительно уровня Ферми металла, но не от начального зарядового состояния. Учитывая эффект «потери памяти», в модели рассматривается только траектория отлета иона от поверхности  $z > z_f$ , а на расстоянии  $z_f$  атом щелочного металла считается однократно ионизированным. Начальная точка траектории иона —  $(0, 0, z_f)$ . Скорость и направление движения иона задаются в соответствие с экспериментальными условиями. Моделирование электронного обмена проводится до тех пор, пока ион не удалится от поверхности на расстояние 20 ат. ед., на котором эффективность электронного перехода становится пренебрежимо малой. Мы используем классическую траекторию — прямолинейное движение иона с постоянной скоростью. В ряде работ рассматривалось реалистичное движение иона, учитывающее искривление траектории и торможение иона за счет взаимодействия с зарядом изображения.

Наибольший эффект (до 10%) от учета реалистичной траектории движения проявляется при рассеянии под скользящими углами; при рассеянии под нормальными углами эффект от учета реалистичной траектории существенно уменьшается [86, 88, 89].

Следует также отметить, что при изучении вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов на металлических поверхностях, знание конкретной траектории подлета и столкновения с атомами решетки не требуется, т. к. в эксперименте измеряется отношение нейтральных атомов и положительных ионов, рассеянных в определенный (небольшой) телесный угол [90].

4) Вероятность нейтрализации, т. е. «количество электрона», подхваченное положительным ионом, оценивается как «количество электрона», потерянное нейтральным атомом при движении по идентичной траектории. Для этого вначале находится вероятность сохранения нейтрального атома  $P$  при отлете от поверхности (см. подразд. 1.1). Далее  $(1 - P)$  используется как оценка вероятности нейтрализации. Подробности и применимость такого подхода подробно обсуждаются в работах [91, 92].

5) Зависимость энергетического положения иона  $E(z)$  от расстояния до поверхности находится из статических расчетов, в которых ион зафиксирован на определенном расстоянии от поверхности.

### 1.3. Математическая модель, численный метод и программная реализация

Подробное описание математической модели, численного метода и программной реализации приведено в работах [93, 94]. Поэтому в данном разделе мы кратко опишем наиболее важные моменты.

С точки зрения математической модели решаем задачу Коши для трехмерного нестационарного уравнения Шредингера (3) с нулевыми граничными условиями Дирихле. Начальная волновая функция задается как волновая функция основного состояния электрона на ионе/атоме. Основное состояние электрона, а также собственные состояния электрона внутри нанокластера определяются путем численного решения стационарного уравнения Шредингера с соответствующим модельным псевдопотенциалом [82].

Для решения уравнения Шредингера (3) методом конечных разностей была разработана гибридная численная схема, которая существенно оптимизирует расчеты за счет использования цилиндрической системы координат [94]. Большая часть вычислений проводится по явной двухшаговой численной схеме, преимуществом которой является хорошая масштабируемость при параллельных вычислениях [94]. Вблизи оси  $\rho = 0$  для устранения численной неустойчивости применяется неявная схема.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данном разделе обсуждаются результаты моделирования резонансного электронного обмена ионов с нанокластерами и проводится сопоставление теоретическо-расчетных результатов с имеющимися экспериментальными данными.

**2.1. Дискретная электронная структура нанокластеров и ее влияние на электронный обмен**

Ключевым отличием нанокластеров от макроскопических объектов является квантование энергии электронов и дискретное распределение электронной плотности. Экспериментально дискретную электронную структуру металлических нанокластеров можно наблюдать с помощью СТМ [95–102]. Дискретное пространственное распределение электронной плотности наблюдается при сканировании вдоль поверхности нанокластера [99]. А квантование энергии электронов проявляется в виде дискретной зависимости дифференциальной проводимости от напряжения смещения [100]. С помощью существующих теоретическо-расчетных методов можно найти собственные (дискретные) состояния электрона в нанокластере, определить их энергию и пространственное распределение электронной плотности, а также изучить влияние дискретной электронной структуры на электронное туннелирование в экспериментах по сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии и зарядовому обмену ионов с нанокластерами.

На рис. 3 результаты расчетов электронной плотности собственных электронных состояний сравниваются с СТМ-изображениями для нанокластера серебра гексагональной формы (внутренний диаметр составляет 10.4 нм, размер и форма взяты из [99]). Из рисунка видно, что рассчитанные собственные состояния нанокластера достаточно хорошо соответствуют СТМ-изображениям.

В части моделирования электронного обмена ионов с поверхностью, дискретность электронной структуры проявляется в виде квантово-размерных эффектов, когда при фиксированном расстоянии до поверхности эффективность электронного туннелирования немонотонно зависит от размеров нанокластера [82]. Отметим, что экспериментальное наблюдение квантово-размерных эффектов электронного обмена с ионами затруднено в силу их движения (эффективность электронного туннелирования сильно зависит от расстояния до поверхности). Поэтому

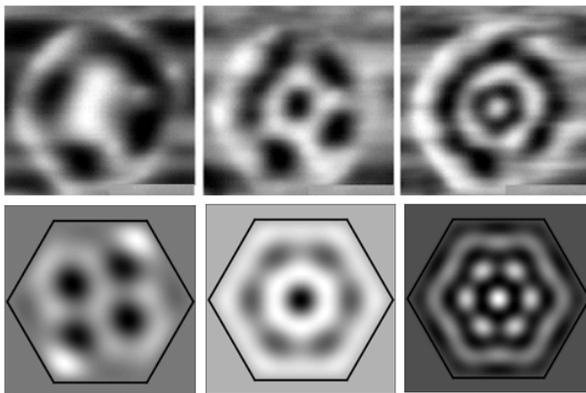


Рис. 3. Некоторые собственные состояния (двумерные проекции) для нанокластера Ag гексагональной формы. Размер нанокластера и собственные состояния выбраны в соответствие с рис. 3 работы [99]; а — оригинальные СТМ-изображения [99]; б — рассчитанные собственные состояния

метод СТМ лучше подходит для экспериментального изучения электронной структуры металлических нанокластеров.

В режиме сканирующей туннельной спектроскопии зависимость дифференциальной проводимости от напряжения смещения (разности потенциалов между иглой микроскопа и подложкой) соответствует плотности электронных состояний на поверхности нанокластера. Для металлических нанокластеров диаметром  $\sim 10$  нм наблюдается дискретная плотность электронных состояний с характерным расстоянием между соседними состояниями 0.1–0.2 эВ (см. работы [26, 99] и вкладку на рис. 4). Поясним, что максимум дифференциальной проводимости наблюдается для значений напряжения смещения, при которых потенциал иглы микроскопа соответствует энергии одного из собственных состояний нанокластера. В этом случае возникает резонанс и туннелирование электрона происходит наиболее эффективно.

Для сопоставления с данными сканирующей туннельной спектроскопии была выполнена серия модельных расчетов туннелирования электрона с отрицательного иона водорода на нанокластер Al. При фиксированных размерах нанокластера (толщина 15 ат. ед., радиус 50 ат. ед.) и расстоянии до поверхности 12 ат. ед. варьировалось энергетическое положение атомной частицы, что соответствует изменению напряжения смещения. В данной задаче эффективность туннелирования электрона характеризуется шириной уровня (см. подразд. 1.1), а зависимость ширины уровня от энергетического положения иона характеризует плотность электронных состояний в нанокластере. В свою очередь, в экспериментах по сканирующей туннельной спектроскопии плотность электронных состояний нанокластере характеризуется дифференциальной проводимостью. Из рис. 4 видно, что зависимость ширины уровня от энергетического положения имеет дискретный характер. Максимумы ширины уровня наблюдаются

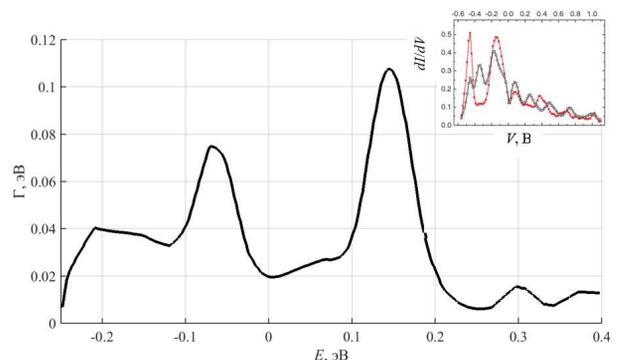


Рис. 4. Зависимость ширины уровня (эффективности электронного перехода) от величины смещения энергетического положения иона. Моделируемая система состоит из отрицательного иона водорода, расположенного на расстоянии 12 ат. ед. от поверхности цилиндрического нанокластера алюминия радиусом 50 ат. ед. и толщиной 15 ат. ед. На вкладке показана экспериментальная зависимость дифференциальной проводимости от напряжения смещения из работы [26]

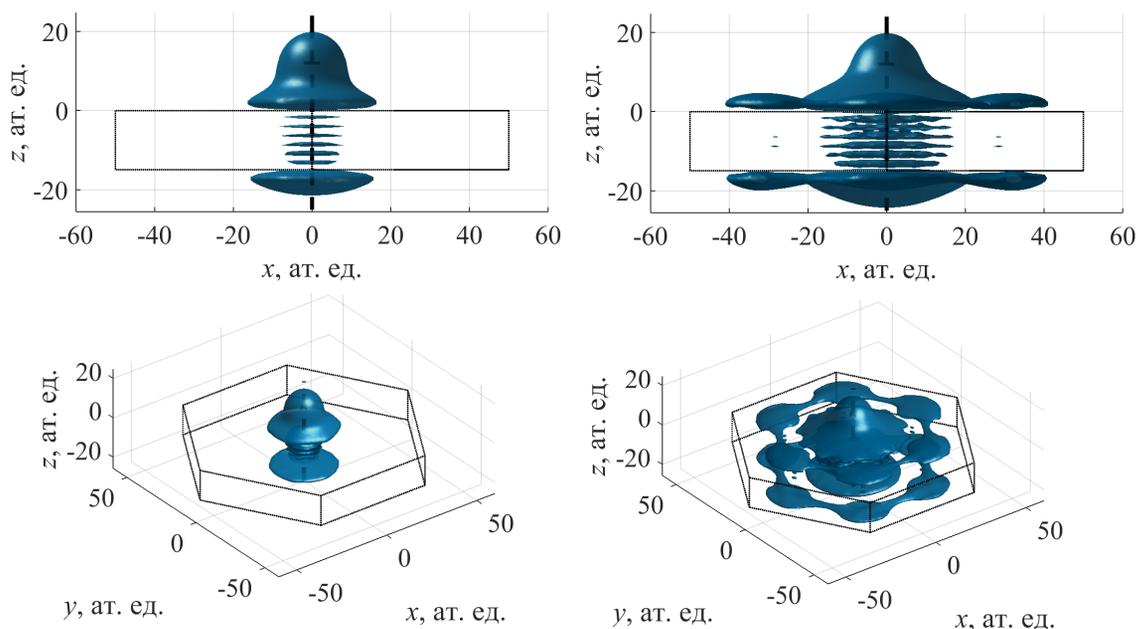


Рис. 5. Эволюция плотности туннелирующего электрона иона  $H^-$ , расположенного над нанокластером серебра. Показана изоповерхность электронной плотности в последовательные моменты времени: слева — 300 ат. ед., справа — 600 ат. ед. Нанокластер имеет гексагональную форму, его толщина 15 ат. ед., а внутренний радиус 50 ат. ед. (пунктирная линия). Ион находится на оси симметрии кластера, расстояние до поверхности 12 ат. ед. (место нахождения иона отмечено крестом)

при выполнении резонансных условий, т. е. когда энергетическое положение иона соответствует энергии одного из собственных состояний нанокластера. Расстояние между соседними состояниями составляет около 0.2 эВ, что качественно соответствует данным сканирующей туннельной спектроскопии (см. вкладку на рис. 4).

Следует обратить внимание, что, с одной стороны, даже для самых малых из изучаемых нанокластеров дискретность электронной структуры не должна проявляться, если рассматривать все возможные собственные состояния внутри нанокластера. Например, для нанокластера в форме диска высотой 1 нм и диаметром 2.5 нм расчетная плотность собственных состояний вблизи уровня Ферми составляет около 50 состояний на 1 эВ. То есть средний интервал между соседними состояниями меньше чем тепловое уширение  $kT = 0.026$  эВ. Но, с другой стороны, экспериментальные спектры дифференциальной проводимости  $dI/dV$  показывают, что разница энергий между соседними (регистрируемыми) состояниями составляет около 0.1–0.2 эВ.

Вероятное объяснение этих противоречивых сведений заключается в том, что только часть дискретных электронных состояний нанокластера участвует в резонансном электронном обмене и электронном туннелировании. Рис. 5 иллюстрирует модельные расчеты туннелирования электрона между ионом  $H^-$  и металлическим нанокластером гексагональной формы со свободным движением электронов (модель желе). Из рисунка видно, что с течением времени электрон последовательно занимает собственные состояния нанокластера: в начале в направлении нормали к поверхности, затем параллельно поверхности. Отметим, что трехмерные собственные состояния на-

нокластера могут быть аппроксимированы как произведение «одномерных» собственных состояний вдоль нормали к поверхности и «двумерных» собственных состояний в плоскости параллельной поверхности (проекция трехмерных собственных состояний на поверхность). Изначально электрон распространяется вдоль нормали к поверхности, отражается от дальней границы нанокластера и начинает движение преимущественно параллельно поверхности. Во время этой стадии электронного обмена электрон «выбирает» определенное одномерное собственное состояние, которое зависит от высоты нанокластера и энергетического положения иона (см. левую часть рис. 5). Во время второй стадии волновой пакет электрона распространяется параллельно поверхности и, после отражения от радиальных границ нанокластера, электрон заселяет одно или несколько «двумерных» собственных состояний. Важно, что при этом электрон «сохраняет» одномерное собственное состояние, «выбранное» на первой стадии (количество гармоник по координате  $z$  в левой и правой частях рис. 5 совпадает). Более подробно данный процесс описан в работе [82]. В результате, только определенное подмножество собственных электронных состояний нанокластера принимает участие в электронном обмене. Например, для нанокластера высотой 15 ат. ед. (0.8 нм) и радиусом 50 ат. ед. (2.6 нм), средний интервал между такими состояниями составляет около 0.2 эВ, что согласуется с экспериментальными данными.

Следует пояснить, что в ряде экспериментов по сканирующей туннельной спектроскопии полученная дискретная зависимость дифференциальной проводимости от напряжения смещения трактуется как плотность двумерного континуума поверхностных

состояний [26]. Подобная интерпретация, вероятно, верна для металлических поверхностей, на которых возможно образование невырожденных поверхностных состояний, например, Au(111) или Cu(111). В то же время, для поверхностей со свободным движением электронов где отсутствуют невырожденные поверхностные состояния, например, Cu(110), вероятно работает вышеописанный механизм последовательного заполнения собственных состояний нанокластера в нормальном и параллельном направлениях. Важно, что проекция трехмерных собственных состояний нанокластера на поверхность (см. выше) соответствует двумерным поверхностным состояниям, т. к. обе величины определяются только размерами поверхности нанокластера, но не его толщиной. Поэтому, вне зависимости от интерпретации, средний интервал между состояниями, участвующими в электронном обмене, составляет около 0.2 эВ.

**2.2. Объяснение сильного увеличения вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов на металлических нанокластерах**

В данном разделе рассматривается нейтрализация ионов щелочных металлов при рассеянии на нанокластерах золота. Экспериментальные исследования показали существенное увеличение вероятности нейтрализации для малых размеров кластера [103, 104]. Ранее было предложено несколько возможных объяснений данного эффекта: 1 — меньшая работа выхода для малых кластеров; 2 — эффект зарядки кластера; 3 — неровность поверхности; 4 — дискретность локальной электронной структуры [48]. Однако вышеперечисленные факторы не могут количественно объяснить столь существенное увеличение вероятности нейтрализации [92].

Поэтому был доработан существующий теоретический базис для расчета вероятности нейтрализации [92]. В случае ионов щелочных металлов их нейтрализация осуществляется за счет резонансного электронного туннелирования. Вероятность нейтрализации критически зависит от расстояния пересечения  $z_f$  между энергетическим положением иона и уровнем Ферми металла (см. рис. 2 и подразд. 1.2). Из-за уменьшения силы взаимодействия с зарядом изображения в случае частичного покрытия металлической поверхности проводящими нанокластерами энергетическое положение иона вблизи нанокластера сдвигается вниз по сравнению со случаем сплошной плоской металлической поверхности.

Для оценки изменения энергетического положения иона при взаимодействии с зарядом изображения мы используем в качестве геометрической модели нанокластера сферу/шар. В силу взаимодействия с зарядами изображения энергетическое положение иона в этом случае зависит от расстояния до поверхности следующим образом [92]:

$$\Delta E = \frac{e^2 R}{R+z} \left[ \frac{R+z}{z(2R+z)} - \frac{1}{R+z} \left( 1 - \frac{1}{R+z} \right) \right] - \frac{e^2}{2} \left[ \frac{R}{2zR+z^2} - \frac{R}{(R+z)^2} \right], \quad (5)$$

где  $R$  — радиус шара,  $z$  — расстояние до поверхности.

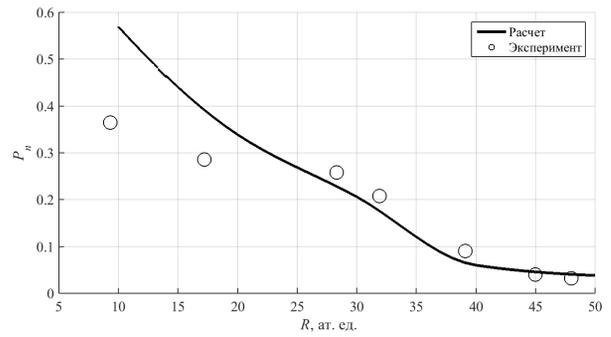


Рис. 6. Вероятность нейтрализации ионов Na<sup>+</sup> как функция радиуса нанокластера. Первичный пучок Na<sup>+</sup> 2 кэВ падает вдоль нормали к поверхности; регистрируются ионы, рассеянные на 150°. Экспериментальные данные взяты из работы [103]

Из выражения (5) следует, что при приближении к нанокластеру энергетическое положение иона возрастает медленнее, чем при приближении к плоской поверхности макроскопического металла (см. подразд. 1.2). Это приводит к уменьшению расстояния  $z_f$  пересечения энергетического положения положительного иона с уровнем Ферми. Например, для иона Na<sup>+</sup> и нанокластера Au(111) расстояние  $z_f$  составляет около 5.8 ат. ед. и около 9.0 ат. ед. для нанокластера радиусом 10 ат. ед. и около 30 ат. ед. Следовательно, нейтрализация положительных ионов на кластерах малых размеров начинается на меньших расстояниях и происходит гораздо более эффективно, т. к. эффективность электронного обмена экспоненциально убывает при увеличении расстояния до поверхности. Рассчитанная зависимость вероятности нейтрализации Na<sup>+</sup> от радиуса кластера хорошо совпадает с экспериментом (рис. 6).

**ВЫВОДЫ**

По результатам проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. Результаты моделирования плотности электронных состояний и резонансного электронного обмена воспроизводят дискретную электронную структуру металлических нанокластеров, проявляющуюся в виде неоднородного пространственного распределения электронной плотности и дискретной энергетической плотности электронных состояний.
2. При резонансном электронном обмене с нанокластером происходит последовательное заполнение собственных состояний нанокластера: в начале в направлении нормали к поверхности, затем параллельно поверхности. В результате чего в электронном обмене участвует только определенное подмножество собственных состояний нанокластера, что согласуется с данными сканирующей электронной спектроскопии.
3. Экспериментально зарегистрированный эффект сильного увеличения вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов на нанокластерах золота объясняется изменением взаимодействия с зарядами изображения по сравнению со случаем

плоской металлической поверхности. Представленная модель расчета вероятности нейтрализации дает количественное совпадение с экспериментом.

Вычислительные ресурсы были предоставлены НИВЦ МГУ имени М.В. Ломоносова. Автор благодарит проф. А.Ф. Александрова за ценные замечания при обсуждении работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valden M., Lai X., Goodman D. W. // Science. 1998. **281**. P. 1647.
2. Nilius N., Wallis T. M., Ho W. // Science. 2002. **297**. P. 1853.
3. Li J., Li X., Zhai H.-J., Wang L.-S. // Science. 2003. **299**. P. 864.
4. Cho A. // Science 2003. **299**. P. 36.
5. Lad R.J. // Surf. Rev. Lett. 1995. **12**. P. 109.
6. Azad A.M., Akbar S.A., Mhaisalkar S.G. // Electrochem. Soc. 1992. **139**. P. 3690.
7. Kirner U. et al. // Sens. Actuators B. 1990. **1**. P. 103.
8. Ilin A.S., Ikim M.I., Forsh P.A. et al. // Sci. Reports. 2017. **7**. P. 12204.
9. Vladimirova S., Krivetskiy V., Rumyantseva M. // Sensors. 2017. **17**. P. 2216.
10. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. // J. Catal. 1989. **115**. P. 301.
11. Haruta M. // Catal. Today. 1997. **36**. P. 153.
12. Haruta M. // Gold Bull. 2004. **37**. P. 27.
13. Hutchings G.J., Haruta M. // Appl. Catal. A 2005. **291**. P. 2.
14. Lai X., St. Clair T.P., Valden M., Goodman D. W. // Prog. Surf. Sci. 1998. **59**. P. 25.
15. Lai X., St. Clair T.P., Goodman D. W. // Faraday Discuss 1999. **114**. P. 279.
16. Luo K., St. Clair T.P., Lai X., Goodman D. W. // J. Phys. Chem. B. 2000. **104**. P. 3050.
17. Salvo C., Karmakar P., Yarmoff J. // Phys. Rev. B. 2018. **98**. 035437.
18. Hagenbach G., Courty Ph., Delmon B. // J. Catalysis. 1973. **31**. P. 264.
19. Block J.H., Kreuzer H.J., Wang L.C. // Surf. Sci. 1991. **246**. P. 125.
20. Wang A-Q., Liu J-H., Lin S.D. et al. // J. Catalysis 2005. **233**. P. 186.
21. Stamenkovic V.R. et al. // Nat. Mat. 2007. **6**. P. 241.
22. Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E. // Phys. Rev. Lett. 1982. **49**. P. 57.
23. Yaminsky I.V. // Scanning probe microscopy of biopolymers. Ed. by I.V.Yaminsky Moscow, Scientific World, 1997.
24. Rev.Mod.Phys. 59, 615, (1987)
25. Physics Uspekhi, 60(11), 106, (2017)
26. Barke I., Hovel H. // Phys. Rev. Lett. 2003. **90**. 166801.
27. Narayanan R., El-Sayed M.A. // J. Phys. Chem. B. 2003. **107**. P. 12416.
28. Fan C., Wang H., Sun S. et al. // Anal. Chem. 2001. **73**. P. 2850.
29. Narayanan R., El-Sayed M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2004. **126**. P. 7194.
30. Gan X., Liu T., Zhong J. et al. // J. BioChem. 2004. **5**. P. 1686.
31. Martynenko Yu. V. // Rad. Eff. and Defects in Solids 1973. **20**. P. 211.
32. Urazgil'din I.F. // Phys. Rev. B. 1993. **47**. P. 4139.
33. Tolstogouзов A., Daolio S., Pagura C. // Surf. Sci. 1999. **441**. P. 213.
34. Elovikov S. S., Zykova E. Yu., Mosunov A. S. et al. // Bull. of the Russian Academy of Sciences, Physics. 2002. **66**. P. 558.
35. Bogomolova L.D., Borisov A.M., Kurnaev V.A., Mashkova E.S. // Nucl. Inst. Meth. B. 2003. **212**. P. 164.
36. Mosunov A. S., Ryzhov Y.A., Shkarban I.I. et al. // Rad. Eff. and Defects in Solids. 2007. **162**. P. 401.
37. Novikov N. V., Teplova Y.A. // J. Phys. Conf. Series. 2009. **194**. P. 082032.
38. Dmitriev I.S., Teplova Y.A., Belkova Y.A. et al. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 2010. **96**. P. 85.
39. Tolpin K.A., Bachurin V.I., Yurasova V.E. // Nucl. Inst. Meth. B. 2012. **273**. P. 76.
40. Ullah M.W., Kuronen A., Djurabekova F. et al. // Vacuum. 2014. **105**. P. 88.
41. Shemukhin A.A., Nazarov A.V., Balakshin Yu.V., Chernysh V.S. // Nucl. Inst. Meth. B. 2015. **354**. P. 274.
42. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Shulga V.I. // J. Clinical Investigation. 2016. **10**. P. 412.
43. Gao L., Zhu Y., Shi Y. et al. // Phys. Rev. A. 2017. **96**. 052705.
44. Babenko P.Y., Meluzova D.S., Shergin A.P., Zinoviev A.N. // Nucl. Inst. Meth. B. 2017. **406**. P. 460.
45. Lüdde H.J., Horbatsch M., Kirchner T. // The European Phys. Journal B. 2018. **91**. P. 99.
46. Mamedov N.V., Sinelnikov D.N., Kurnaev V.A. et al. // Vacuum. 2018. **148**. P. 248.
47. Zinoviev A.N., Babenko P.Y., Meluzova D.S., Shergin A.P. // JETP Letters. 2018. **108**. P. 633.
48. Shen J., Jia J., Bobrov K. et al. // Gold Bull. 2013. **46**. P. 343.
49. Арсеев П.И., Манцевич В.Н., Маслова Н.С., Панов В.И. // Успехи физических наук. 2017. **187**. С. 1147.
50. Jauho A.P., Wingreen N.S., Meir Y. // Phys. Rev. B. 1994. **50**. P. 5528.
51. Mantsevich V.N., Maslova N.S. // Solid State Commun. 2010. **150**. P. 2072.
52. Mantsevich V.N., Maslova N.S. //JETP letters. 2010. **91**. P. 139.
53. Datta S. Quantum Transport: Atom to Transistor. Cambridge, New York, 2005.
54. Datta S. Electronic Transport in Mesoscopic Systems. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
55. Kuznetsov V. V., Savchenko A. K., Mace D. R. et al. // Phys. Rev. B. 1997. **56**. R15533.
56. Tikhodeev S. G., Ueba H. // Phys. Rev. Lett. 2009. **102**. P. 246101.
57. Gull E., Millis A.J., Lichtenstein A.I. et al. // Rev. Mod. Phys. 2011. **83**. P. 349.
58. Usman E. Y., Urazgil'din I.F., Borisov A.G., Gauyacq J.P. // Phys. Rev. B. 2001. **64**. 205405.
59. Gainullin I.K., Usman E. Yu., Song Y.W., Urazgil'din I.F. // Vacuum. 2003. **72**. P. 263.
60. Amanbaev E.R., Gainullin I.K., Zykova E. Yu., Urazgildin I.F. // Thin Solid Films. 2011. **519**. P. 4737.
61. Shestakov D.K., Gainullin I.K., Urazgil'din I.F. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2009. **3**. P. 33.
62. Shestakov D.K., Polivnikova T. Yu., Gainullin I.K., Urazgildin I.F. // Nucl. Inst. Meth. B. 2009. **267**. P. 2596.
63. Amanbaev E.R., Shestakov D.K., Gainullin I.K. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2009. **3**. P. 865.

64. Shaw J., Zhang Y., Doerr D., Chakraborty H., Monismith D. // Phys. Rev. A. 2018. **98**. P. 052705.
65. Thumm U., Kürpick P., Wille U. // Physical Review B. 2000. **61**. P. 3067.
66. Gainullin I. K., Usman E. Yu., Urazgildin I. F. // Nucl. Inst. Meth. B. 2005. **232**. P. 22.
67. Gainullin I. K., Urazgildin I. F. // Phys. Rev. B. 2006. **74**. 205403.
68. Magunov A. A., Shestakov D. K., Gainullin I. K., Urazgildin I. F. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron, Neutron Techniques. 2008. **2**. P. 764.
69. Los J., Geerlings J. J. C. // Phys. Rep. 1990. **190**. P. 133.
70. Winter H. // Phys. Rep. 2002. **367**. P. 387.
71. Cohen J. S., Fiorentini G. // Phys. Rev. A. 1986. **33**. P. 1590.
72. Anderson P. W. // Phys. Rev. 1961. **124**. P. 41.
73. Lieb E., Mattis D. // Phys. Rev. 1962. **125**. P. 164.
74. Schrieffer J. R., Mattis D. C. // Phys. Rev. 1965. **140**. P. A1412.
75. Logan D. E., Eastwood M. P., Tusch M. A. // J. Phys.: Cond. Matt. 1998. **10**. P. 2673.
76. Mantseich V. N., Maslova N. S. // Solid State Comms. 2008. **147**. P. 278.
77. Манцевич В. Н., Маслова Н. С., Орешкин А. И. и др. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2009. **73**. С. 940.
78. Ermoshin V. A., Kazansky A. K. // Phys. Lett. A. 1996. **218**. P. 99.
79. Jennings P. J., Jones R. O., Weinert M. // Phys. Rev. B. 1988. **37**. P. 6113.
80. Chulkov E. V., Silkin V. M., Echenique P. M. // Surf. Sci. 1999. **437**. P. 330.
81. Bardsley J. N. // Case Studies At. Phys. 1974. **4**. P. 299.
82. Gainullin I. K., Sonkin M. A. // Phys. Rev. A. 2015. **92**. 022710.
83. Gainullin I. K. // Phys. Rev. A. 2017. **95**. 052705.
84. Guillemot L., Esaulov V. A. // Phys. Rev. Lett. 1999. **82**. P. 4552.
85. Maazouz M., Borisov A. G., Esaulov V. A. et al. // Phys. Rev. B. 1997. **55**. P. 13 869.
86. Borisov A. G., Teillet-Billy D., Gauyacq J. P. // Phys. Rev. Lett. 1992. **68**. P. 2842.
87. Borisov A. G., Teillet-Billy D., Gauyacq J. P. et al. // Phys. Rev. B. 1996. **54**. P. 17 166.
88. Chakraborty H., Niederhausen T., Thumm U. // Phys. Rev. A. 2004. **69**. P. 052901.
89. Chakraborty H., Niederhausen T., Thumm U. // Phys. Rev. A. 2004. **70**. 052903.
90. Brongersma H. H., Draxler M., de Ridder M., Bauer P. // Surf. Sci. 2007. **62**. P. 63.
91. Gainullin I. K. // Surf. Sci. 2018. **677**. P. 324.
92. Gainullin I. K. // Surf. Sci. 2019. **681**. P. 158.
93. Gainullin I. K., Sonkin M. A. // Comp. Phys. Comm. 2015. **188**. P. 68.
94. Gainullin I. K. // Comp. Phys. Comm. 2017. **210**. P. 72.
95. Lindberg V., Helling B. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. **17**. P. S1075.
96. Smirnov A. S., Negulyaev N. N., Niebergall L. et al. // Phys. Rev. B. 2008. **78**. 041405(R).
97. Brovko O. O., Hergert W., Stepanyuk V. S. // Phys. Rev. B. 2009. **79**. P. 205426.
98. Muller M., Neel N., Crampin S., Kroger J. // Phys. Rev. Lett. 2016. **117**. 136803.
99. Li J., Schneider W.-D., Crampin S., Berndt R. // Surf. Sci. 1999. **422**. P. 95.
100. Hovel H., Barke I. // New J. Phys. 2003. **5**. P. 31.
101. Rodary G., Sander D., Liu H. et al. // Phys. Rev. B. 2007. **75**. 233412.
102. Delga A., Lagoute J., Repain V. et al. // Phys. Rev. B. 2011. **84**. 035416.
103. Liu G. F., Sroubek Z., Yarmoff J. A. // Phys. Rev. Lett. 2004. **92**. 216801.
104. Shen J., Jia J., Bobrov K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. **119**. P. 15168.

## The Features of the Electron Exchange of Ions with Metal Nanoclusters

I. K. Gainullin

Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

E-mail: [Ivan.Gainullin@physics.msu.ru](mailto:Ivan.Gainullin@physics.msu.ru).

The results of a theoretical and computational study of the electron exchange of ions with metal nanoclusters are presented. Scanning tunneling microscopy and electron exchange in scattering of slow ions are used widely in experimental studies of the electronic structure and surface reactivity of metal nanoclusters. Due to the complexity of direct experiments, computer simulation is an important tool for nanostructure analysis. The results of calculation of the eigenvalues of the electron wave function accurately characterize the spatial distribution of the electron density on the nanocluster surface determined using scanning tunneling microscopy. The electron energy inside a small nanocluster is quantized, and the spatial distribution of the electron density is discrete. The quantization of electron energy (discrete electronic structure) has a significant influence on resonant electron processes, including the electron exchange of ions with nanoclusters and electron tunneling in scanning tunneling microscopy. The model problem of electron tunneling from a negative ion to a nanocluster was used as an example to demonstrate that the discrete electronic structure is manifested in the form of a quantum-size effect of electron exchange and a nonmonotonic dependence of the differential conductivity on the bias voltage. A quantitative explanation for the experimentally observed order-of-magnitude enhancement (compared to bulk samples) of the probability of neutralization of alkali metal ions on metal nanoclusters is also provided.

**Keywords:** nanoclusters, quantum states, low energy ion scattering, charge transfer, scanning tunneling microscopy.

PACS: 79.20.Rf, 34.35.+a, 73.40.Gk, 73.63.-b, 73.20.At, 02.70.-c.

Received 23 March 2019.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2019. **74**, No. 6. Pp. 585–594.

### Сведения об авторе

Гайнуллин Иван Камилевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: [Ivan.Gainullin@physics.msu.ru](mailto:Ivan.Gainullin@physics.msu.ru)