

# КОГЕРЕНТНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАССЕЯНИИ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА КЛАСТЕРАХ

*Б. А. Зон\**

*Воронежский государственный университет  
394006, Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию 25 августа 2015 г.

Показано, что отношение сечения неупругого рассеяния к полному сечению рассеяния быстрого электрона на кластере, в зависимости от числа атомов в кластере, не является монотонной функцией. Данная немонотонность не связана с известными немонотонными зависимостями, определяемыми, например, магическими числами в оболочечной модели кластеров, а имеет чисто квантовое происхождение: когерентность упругого и некогерентность неупругого рассеяния электрона на многочастичной мишени.

DOI: 10.7868/S0044451016020036

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Формирование макроскопических свойств конденсированных сред из свойств атомных и молекулярных кластеров по мере увеличения в них числа атомов или молекул  $N$  является одним из основных направлений исследования физики и химии кластеров уже на протяжении многих лет [1]. Некоторые из этих свойств формируются монотонно с ростом  $N$  [1, 2]. Применительно к данной работе можно указать статью [3], в которой наблюдалось монотонное поведение сечения тормозного излучения при рассеянии электронов на кластерах благородных газов в зависимости от числа атомов в кластере. В то же время в формировании других свойств при определенных значениях  $N$  проявляются экстремумы, свидетельствующие о немонотонности. Причиной немонотонного поведения свойств кластеров с ростом  $N$  является, в частности, наличие магических чисел в оболочечной модели кластеров [4–6]. Хорошо известно также немонотонное поведение свойств кластеров углерода (фуллеренов). В данной работе рассматривается еще одна причина немонотонности, проявляющаяся в относительных величинах сечений упругого и неупругого рассеяния быстрого электрона на  $N$ -атомном/молекулярном кластере.

Опишем формально постановку решаемой задачи. В работе [7] на основе анализа большого чис-

ла экспериментальных данных было показано, что отношение сечения неупругого рассеяния быстрого электрона на некоторой мишени к сечению упругого рассеяния уменьшается с ростом числа частиц мишени. Этот факт легко объясним когерентностью упругого рассеяния (сечение  $\sim \mathcal{N}^2$ ) и некогерентностью неупругого рассеяния (сечение  $\sim \mathcal{N}$ ), что явно видно из выражения для сечения полного (упругого + неупругого) рассеяния, полученного на основе приближенного правила сумм [8], которое, в свою очередь, было проверено для рассеяния быстрых электронов на ряде атомов и молекул [9]. Выше введено число частиц в мишени (кластере)  $\mathcal{N}$ . Для атомарных кластеров, которые далее рассматриваются, содержащих  $N$  одинаковых атомов с зарядом ядра  $Z$ ,  $\mathcal{N} = N(Z + 1)$ . Очевидно, что отмеченную закономерность нельзя экстраполировать на очень большие значения  $\mathcal{N}$ , поскольку тогда относительное уменьшение сечения неупругого рассеяния будет противоречить известным экспериментальным фактам, например, вторичной электронной эмиссии при прохождении быстрых электронов через конденсированную среду.

Таким образом, возникает проблема нахождения экстремального значения числа атомов в кластере  $N^*$ , начиная с которого относительная величина сечения неупругого рассеяния быстрого электрона перестает уменьшаться по сравнению с сечением упругого рассеяния. Именно эта проблема решается в настоящей работе. Показано, что причиной экстремального поведения отношения сечений неупругого и упругого рассеяний является эффект отдачи. При

\* E-mail: zon@niif.vsu.ru

рассеянии быстрого электрона на малом кластере отдачу испытывает весь кластер целиком, и упругое рассеяние на всех частицах кластера является когерентным. Если же кластер является достаточно большим, то отдачу испытывают только отдельные атомы, и зависимость упругого рассеяния  $\sim \mathcal{N}^2$  пропадает.

Заметим, что при неупругом рассеянии электронов на кластере, наряду с возбуждением отдельных атомов, которое учитывается в данной работе, для металлических кластеров с коллективизированными электронами возможно также возбуждение плазмонов. Этот процесс рассматривался, например, в работах [10, 11] (см. также недавнюю публикацию [12]). Поскольку число плазменных степеней свободы не зависит от числа атомов в кластере, их наличие не изменяет указанных выше зависимостей  $\sim \mathcal{N}, \mathcal{N}^2$ , так как число  $\mathcal{N}$  предполагается достаточно большим. Поэтому полученные результаты применимы не только к ван-дер-ваальсовым кластерам, каковыми являются, например, кластеры благородных газов, но также и к металлическим кластерам.

Проводимое в статье рассмотрение основано на классической работе Лэмба [13], посвященной прохождению медленных нейтронов через кристалл. Напомним, что указанная работа Лэмба в свое время явилась основой для теории эффекта Мессбауэра [14]. В разд. 2 приводится переформулировка теории Лэмба о рассеянии медленных нейтронов на рассеяние быстрых электронов. При этом основное различие состоит в том, что в получаемых формулах нельзя переходить к пределу  $N \rightarrow \infty$ , поскольку число атомов в кластере предполагается, естественно, конечным. В разд. 3 рассматриваются бесфонное рассеяние и рассеяние, сопровождаемое излучением одного фонона. Из условия равенства вероятностей этих двух процессов получается оценка критического числа атомов в кластере, зависящая, естественно, от угла рассеяния, при котором нарушается когерентность упругого рассеяния. В разд. 4 рассматривается численный пример для рассеяния электронов на кластерах ртути. Раздел 5 содержит обсуждение полученных результатов.

## 2. ТЕОРИЯ ЛЭМБА

В данном разделе теория Лэмба о прохождении медленных нейтронов через кристалл [13] применяется к рассеянию быстрых электронов на кластере. Кластер для простоты считаем атомарным, содержащим  $N$  одинаковых атомов с массой  $M$  и заря-

дом ядра  $Z$ . В первом борновском приближении амплитуда рассеяния электрона на  $j$ -м атоме кластера может быть записана в следующем виде:

$$A_{fi}^{(j)} = \left\langle L_f, \exp \frac{i\mathbf{p}_f \cdot \mathbf{r}}{\hbar}, \Phi_f \left| \sum_{\sigma=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\sigma|} - \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} \right| L_i, \exp \frac{i\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}}{\hbar}, \Phi_i \right\rangle. \quad (1)$$

Здесь индексы « $i$ » и « $f$ » относятся к начальному (до рассеяния) и конечному (после рассеяния) состояниям,  $\mathbf{p}$  — импульс рассеиваемого электрона,  $\mathbf{r}$  — его координата,  $L$  — волновая функция всех атомов, входящих в кластер, кроме  $j$ -го,  $\Phi \equiv \Phi(\mathbf{R}_j, \{\mathbf{r}_\sigma\})$  — волновая функция  $j$ -го атома, зависящая от координат всех его электронов  $\mathbf{r}_\sigma$  и ядра  $\mathbf{R}_j$ .

После интегрирования по  $\mathbf{r}$  формула (1) может быть переписана следующим образом:

$$A_{fi}^{(j)} = \frac{4\pi e^2}{q^2} \left\langle L_f, \Phi_f \left| \sum_{\sigma=1}^Z \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\sigma) - Z \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j) \right| L_i, \Phi_i \right\rangle, \quad \mathbf{q} = \frac{\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f}{\hbar}. \quad (2)$$

Координаты  $\mathbf{r}_\sigma$  удобно отсчитывать от ядра  $j$ -го атома:

$$\mathbf{r}_\sigma = \mathbf{R}_j + \mathbf{b}_\sigma. \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2) и интегрируя по  $\mathbf{b}_\sigma$ , получим

$$A_{fi}^{(j)} = \frac{4\pi e^2 Z}{q^2} \left[ F(\mathbf{q}) - \delta_{fi}^{(j)} \right] \times \langle L_f, \Phi_f(\mathbf{R}_j) | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j) | L_i, \Phi_i(\mathbf{R}_j) \rangle. \quad (4)$$

Здесь  $\Phi_{i,f}(\mathbf{R}_j) \equiv \Phi_{i,f}(\mathbf{R}_j, \{0_\sigma\})$  — волновая функция ядра  $j$ -го атома,  $\delta_{fi}^{(j)}$  — символ Кронекера для электронов в  $j$ -м атоме и

$$F(\mathbf{q}) = Z^{-1} \left\langle \Phi_f(0, \{\mathbf{r}_\sigma\}) \left| \sum_{\sigma=1}^Z \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\sigma) \right| \Phi_i(0, \{\mathbf{r}_\sigma\}) \right\rangle$$

— атомный формфактор, нормированный таким образом, что  $F(\mathbf{q} \rightarrow 0) = 1$ . При такой нормировке формфактор отличается от более часто используемого [15] множителем  $Z^{-1}$ .

Поскольку в дальнейшем нас интересует упругое рассеяние, положим  $\delta_{fi}^{(j)} = 1$  и рассмотрим  $j$ -й атом как часть кластера. Обозначим его равновесные координаты  $\mathbf{R}_j^0$ , так что

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j^0 + \mathbf{u}_j.$$

Отклонения от положения равновесия  $\mathbf{u}_j$  разложим по нормальным модам [16]:

$$\mathbf{u}_j = \sum_{s=1}^{3N} \left( \frac{\hbar}{2M\omega_s N} \right)^{1/2} \times \mathbf{e}_s [\hat{a}_s \exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_j^0) + \hat{a}_s^\dagger \exp(-i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_j^0)]. \quad (5)$$

Здесь  $\hat{a}_s, \hat{a}_s^\dagger$  — операторы уничтожения и рождения одного из  $3N$  фононов с волновым вектором  $\mathbf{k}_s$ , частотой  $\omega_s$  и поляризацией  $\mathbf{e}_s$ . Значение  $\omega_s = 0$  соответствует трансляционному движению кластера как целого [16].

Подставляя уравнение (5) в (4), получим окончательную формулу, которую можно использовать для анализа процессов с участием фононов:

$$A_{fi}^{(j)} = \frac{4\pi e^2 Z}{q^2} [F(\mathbf{q}) - 1] \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j^0) \times \left\langle \left\{ n_s \right\}_f \left| \exp \left\{ \frac{i\sqrt{\hbar}}{\sqrt{2MN}} \sum_{s=1}^{3N} \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_s}{\sqrt{\omega_s}} [\hat{a}_s \exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_j^0) + \hat{a}_s^\dagger \exp(-i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_j^0)] \right\} \right| \left\{ n_s \right\}_i \right\rangle. \quad (6)$$

Здесь  $\{n_s\}_{i,f}$  — состояния фононной системы,  $n_s$  — число  $s$ -фононов. Для конечных кластеров в уравнении (6) нельзя делать переход  $N \rightarrow \infty$ , поэтому дальнейшие упрощения, проведенные в работе [13] для рассеяния медленных нейтронов, здесь невозможны.

### 3. 0- И 1-ФОНОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Будем считать для простоты, что в начальном состоянии фононы отсутствуют:  $\{n_s\}_i = \{0_s\}$ . Рассмотрим рассеяние электрона на  $j$ -м атоме кластера без изменения атомного электронного состояния. Вероятность рассеяния пропорциональна квадрату абсолютного значения амплитуды (6):

$$W_{fi} \approx \frac{16\pi^2 e^4 Z^2}{q^4} [F(\mathbf{q}) - 1]^2 U_{fi}, \quad (7)$$

где квадрат матричного элемента  $U_{fi}$  может быть записан следующим образом:

$$U_{fi} = \left| \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j^0) \times \left\langle \left\{ n_s \right\} \left| \exp \left\{ \frac{i\sqrt{\hbar}}{\sqrt{2MN}} \sum_{s=1}^{3N} \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_s}{\sqrt{\omega_s}} [\hat{a}_s \exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_j^0) + \hat{a}_s^\dagger \exp(-i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_j^0)] \right\} \right| \left\{ 0_s \right\} \right\rangle \right|^2. \quad (8)$$

В матричном элементе (8) экспонента, содержащая операторы рождения и уничтожения фононов, определяется разложением в степенной ряд. Каждый член разложения соответствует процессу с участием определенного числа фононов. В частности, нулевой член разложения соответствует бесфононным процессам (мессбауэровская линия [14]):

$$U_{fi}^{(0)} = N^2 |S(\mathbf{q})|^2, \quad S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j^0), \quad (9)$$

где  $S(\mathbf{q})$  — структурный фактор кластера [16]. Выражение (9) соответствует процессу, сохраняющему когерентность упругого рассеяния быстрого электрона на всех атомах кластера.

Первый член разложения экспоненты в степенной ряд в матричном элементе (7) соответствует 1-фононным процессам:

$$U_{fi}^{(1)} = \frac{\hbar}{2MN} \left| \sum_{j=1}^N \left\langle \left\{ n_s \right\} \left| \sum_{s=1}^{3N} \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_s}{\sqrt{\omega_s}} \times \exp(i(\mathbf{q} - \mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{R}_j^0) \hat{a}_s^\dagger \left| \left\{ 0_s \right\} \right\rangle \right| \right|^2 = \frac{\hbar}{2MN} \left| \sum_{j=1}^N \sum_{s=1}^{3N} \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_s}{\sqrt{\omega_s}} \exp(i(\mathbf{q} - \mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{R}_j^0) \right|^2. \quad (10)$$

Для вычисления суммы (10) и структурного фактора (9) необходимо ввести модели строения кластера. Здесь мы ограничимся только грубыми оценками, а именно положим

$$U_{fi}^{(1)} \approx \frac{9\hbar N^3 q^2 \overline{\cos^2 \gamma_s}}{2M\bar{\omega}} |S(\mathbf{q} - \bar{\mathbf{k}}_s)|^2 \approx \frac{9\hbar N^3 q^2}{4M\bar{\omega}} |S(\mathbf{q})|^2. \quad (11)$$

Здесь  $\bar{\omega}$  — средняя частота колебаний атома в кластере,  $\gamma_s$  — угол между векторами  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{e}_s$ ,  $\bar{\mathbf{k}}_s$  — средний волновой вектор фонона. Сравнивая выражения (9) и (11), определим критическое значение числа

атомов в кластере  $N^*$ , начиная с которого когерентный (бесфононный) и некогерентный (1-фононный) процессы сравнимы по величине:

$$N^*(\theta) \approx \frac{M\hbar\bar{\omega}}{5mE(1 - \cos\theta)}. \quad (12)$$

Здесь  $m$ ,  $M$  — массы соответственно электрона и атома,  $\theta$  — угол рассеяния электрона с энергией  $E$ .

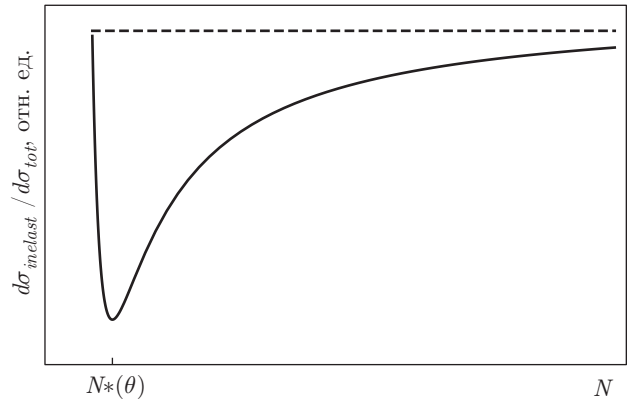
#### 4. ЧИСЛЕННЫЙ ПРИМЕР

Рассматриваемый в этом разделе численный пример основывается на результатах работы [17], в которой изучались кластеры ртути диаметром, приблизительно равным  $10 \text{ \AA}$ . Экспериментально наблюдавшиеся ИК-спектры таких кластеров интерпретировались как квазифононные. Наибольшая длина волны фононов оказалась совпадающей с удвоенным значением диаметра кластера, что легко объясняется наличием стоячих волн соответствующей длины.

Учитывая эти данные, получаем  $k_s \approx \pi/10 \text{ \AA}^{-1}$ , а принимая во внимание скорость звука в ртути, равную  $1.45 \cdot 10^5 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ , имеем для минимальной частоты фононов значение  $\omega_s = 3 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}/\hbar$ . Подставляя эти значения в формулу (12), для атомов с массовым числом приблизительно 200 и электронов с энергией 1 кэВ получим критическое значение числа атомов в кластере  $N^* \approx 0.75$  для рассеяния электрона на угол  $\pi/2$  и  $N^* \approx 60$  для рассеяния на угол  $5^\circ$ . Из приведенных чисел видно, что для рассеяния на большие углы когерентность упругого рассеяния нарушается практически сразу же, что легко объяснимо: при рассеянии на большие углы отдача, испытываемая атомом мишени, велика. В то же время для рассеяния на малые углы значения  $N^*$  оказываются достаточно большими. Как известно, полное сечение упругого рассеяния быстрых электронов определяется рассеянием на малые углы, для которых сечение обладает выраженным максимумом. По этой же причине максимумом на малых углах обладает сечение и полного (упругого + неупругого) рассеяния. Поэтому полученные данные полностью согласуются с данными, приведенными в работе [7].

#### 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных результатов следует, что вследствие когерентности упругого рассеяния отношение сечений неупругого рассеяния быстрого электрона



качественная зависимость отношения сечения неупругого рассеяния быстрого электрона на кластере  $d\sigma_{inelast}$  к сечению полного (упругого + неупругого) рассеяния  $d\sigma_{tot}$  от числа атомов в кластере  $N$ . Минимум этого отношения при заданном угле рассеяния  $\theta$ ,  $N = N^*(\theta)$ , определяется формулой (12). Штриховая линия показывает значение указанного отношения сечений для свободного атома

и упругого является одним и тем же как для рассеяния на изолированном атоме, так и для рассеяния на том же атоме, помещенном в достаточно большой кластер. Аналогичным образом ведет себя и отношение сечений упругого рассеяния и полного (упругого + неупругого) рассеяния. Качественно эта последняя зависимость от числа атомов в кластере изображена на рисунке. Для  $N < N^*$  1-фононные процессы менее вероятны, чем бесфононные, и упругое рассеяние электрона происходит когерентно на всех атомах кластера. Если же  $N > N^*$ , 1-фононные, 2-фононные и т. д. процессы становятся более вероятными, чем бесфононные, и рассеяние электрона происходит на каждом атоме кластера, независимо от окружающих других атомов, входящих в кластер. Такая ситуация имеет место, в частности, в конденсированной среде, где число рассеивающих атомов очень велико. Неупругие процессы эффективны в конденсированной среде, что проявляется, например, во вторичной электронной эмиссии. Эти данные качественно объясняют тот факт, что лучшими электронными эмиттерами являются оксиды легких металлов Be, Mg и Al [18].

Следует отметить также, что, согласно формуле (12),  $N^* \rightarrow \infty$  при  $\theta \rightarrow 0$ . Такая зависимость связана с убыванием вероятности 1-фононных переходов при  $\theta \rightarrow 0$ , что в свою очередь обусловлено убывающим при  $\theta \rightarrow 0$  множителем  $q^2$  в (11), тогда как вероятность бесфононных переходов (9) в этом пределе остается конечной.

Полученные результаты могут представлять определенный интерес для физики взаимодействия кластеров с сильным лазерным излучением. Действительно, первый электрон, образуемый в кластере вследствие фотоэффекта, может вернуться к кластеру в поле сильной когерентной электромагнитной волны и выбить из кластера вторичные электроны. Такой процесс, известный как перерассеяние (rescattering), хорошо знаком для свободных атомов и объясняет образование в лазерном поле многозарядных ионов и генерацию высших электромагнитных гармоник [19,20]. Полученное в работе значение критического числа атомов в кластере, при котором неупругие процессы в наибольшей степени подавлены упругими, позволяет оценить эффективность процессов перерассеяния в этом случае.

В заключение отметим, что рассмотренный в работе эффект является чисто квантовым, поскольку полностью обусловлен волновыми свойствами электрона. В связи с этим напомним, что квантовыми эффектами нельзя пренебрегать также и при рассеянии на малые углы быстрой частицы даже в тех случаях, когда де-бройлевская длина волны рассеиваемой частицы много меньше размеров мишени [21].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.1306.2014/К).

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Castleman, Jr, R. S. Berry, H. Haberland, J. Jortner, and T. Kondow, *Springer Series in Cluster Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2003).
2. W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
3. E. V. Gnatchenko, A. N. Nechay, A. N. Samovarov, and A. A. Tkachenko, *Phys. Rev. A* **82**, 012702 (2010).
4. Б. М. Смирнов, *УФН* **162**, 119 (1992).
5. M. K. Harbola, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **89**, 1036 (1992).
6. I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, W. Greiner, A. Koshchelev, and A. Shutovich, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 053401 (2003).
7. V. B. Zon and B. A. Zon, *Phys. Scripta* **86**, 065303 (2012).
8. В. Б. Зон, Б. А. Зон, *ЖТФ* **52**(1), 35 (2007).
9. I. Yu. Kretinin, A. V. Krisilov, and B. A. Zon, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **41**, 215206 (2008).
10. A. N. Ipatov, V. K. Ivanov, B. D. Agap'ev, and W. Ekardt, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **31**, 925 (1998).
11. A. V. Solov'yov, *Int. J. Mod. Phys. B* **19**, 4143 (2005).
12. A. V. Verkhovtsev, A. V. Korol, and A. V. Solov'yov, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 063401 (2015).
13. W. E. Lamb, *Phys. Rev.* **55**, 190 (1939).
14. H. Frauenfelder, *The Mössbauer Effect*, Benjamin, New York (1962).
15. N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, Oxford Univ. Press, Oxford (1965).
16. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).
17. В. Н. Богомолов, А. И. Задорожный, Т. М. Павлова, Ю. В. Улашкевич, Г. Ю. Яшин, *ФТТ* **32**, 846 (1990).
18. И. К. Кикоин, *Таблицы физических величин*, Атомиздат, Москва (1976).
19. D. B. Milošević and F. Ehlötzky, *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **49**, 373 (2003).
20. C. D. Lin, A. T. Le, Z. Chen, T. Morishita, and R. Lucchese, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **43**, 122001 (2010).
21. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика: нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1976).