Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 10, с. 709 – 711

Ответ на комментарий к работе “Природа равноотстоящих отрицательных дифференциальных сопротивлений в спектрах ультрамалых наночастиц” (Письма в ЖЭТФ 108(7), 504 (2018))

Ф. И. Далидчик[1)], *Е. М. Балашов*[1)], *С. А. Ковалевский*

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 марта 2019 г.
После переработки 25 марта 2019 г.
Принята к публикации 26 марта 2019 г.

DOI: 10.1134/S0370274X19100163

Цель комментариев – обосновать возможность объяснения природы равноотстоящих ОДС (отрицательных дифференциальных сопротивлений), наблюдавшихся в экспериментах со сканирующим туннельным микроскопом (СТМ) для ультрамалых наночастиц золота [1–10], в рамках известных представлений метода туннельной резонансной электронно-колебательной спектроскопии (ТРЭКС). Согласно этим представлениям, сложившимся при изучении поверхностных дефектов твердых тел, пики на вольт-амперных зависимостях должны иметь лоренцовскую форму и наблюдаться в условиях бирезонансного туннелирования. Считается, что сериям эквидистантных ОДС можно поставить в соответствие определенные электронно-колебательные уровни промежуточных квазистационарных состояний (резонансов). Авторы “Комментариев” такими резонансами считают электронно-колебательные состояния отрицательных ионов гидроксила и воды, OH^- и H_2O^-.

Такая точка зрения несостоятельна, поскольку не учитывает основное условие применимости теории неупругого резонансного туннелирования, понятия и выводы которой лежат в основе ТРЭКС (Ф. Далидчик, ЖЭТФ **87**, 1384 (1984)). Необходимое условие имеет ясный физический смысл: $E_u \ll E_e$ (E_u – энергия колебательной подсистемы промежуточного комплекса, E_e – сродство молекулы к электрону).

Ни в случае воды, ни в случае гидроксила это условие не выполняется. Вода не имеет отрицательных ионов, сродство гидроксила к электрону слишком мало для наблюдения многоквантовых колебательных переходов. Согласиться с утверждением, что “*для пар молекул типа (OH, OH^-), (H_2O, H_2O^-) сдвиг положения равновесия достаточно велик [11, 12], что значительно повышает вероятность колебательных переходов*”, по этой причине нельзя. Отсюда можно сделать вывод, что серии эквидистантных ОДС с расстояниями между максимумами 0.45 В, колебательными спектрами воды быть не могут.

К такому же выводу можно прийти, если учесть, что многие характеристики эквидистантных серий ОДС [1–10] отличны от характеристик, хорошо известных для “колебательных спектров” [см., например, Ф. И. Далидчик, Б. А. Буданов, Н. Н. Колченко, Е. М. Балашов, С. А. Ковалевский, ЖЭТФ **142**(6), 1218 (2012), F. Dalidchick, S. Kovalevskii, and E. Balashov, J. Chem. Phys. **146**, 194308 (2017)].

Отметим только основные отличия (в принципе, их много больше).

1. Отлична форма резонансных максимумов. Все ОДС [4–10], в отличие от лоренцовских максимумов колебательных спектров, имеют сложную форму. ОДС асимметричны, сильно уширены и структурированы.

2. Разброс периодов эквидистантных серий ОДС на гистограммах, приведенных на рис. 5 работы [4], аномально велик (от 0.2 до 0.6 В). Можно заметить, что форма максимума в окрестности “колебательного пика воды” (0.42–0.47 В) асимметрична. На наш взгляд, это исключает статистическую природу разброса, что ставит неразрешимый (в рамках модели колебательных переходов) вопрос о причинах столь большой погрешности в определении частоты колебательных переходов воды.

3. Огибающие ОДС симметричны относительно начала координат. Они нигде не прерываются (в отличие от случаев колебательных спектров, которые обрываются при напряжениях, соответствую-

[1)]e-mail: embalashov@yandex.ru; domfdal@mail.ru

щих колебательно невозбуженным состояниям промежуточных квазистационарных комплексов). Масштабы ОДС монотонно увеличиваются с ростом модуля напряжения, сохраняя постоянными (не зависящими от напряжения) отношения пик-долина.

4. Периоды эквидистантных серий ОДС, в отличие от колебательных спектров, коррелируют с размерами частиц, D. Эта, принципиально важная, оспариваемая в комментариях, особенность эквидистантных серий ОДС, в работах [1–10] не была замечена.

Чтобы проверить последнее утверждение достаточно сравнить распределение периодов, $E_{\rm v}$, приведенное на рис. 5 работы [4], с распределением обратных значений диаметров в ансамбле изучавшихся наночастиц (воспользовавшись при этом рис. 1 из работы [9]). Этот несложный, но убедительный тест, предложенный в нашей работе, дает возможность получить ответы и на вопрос о причинах большого разброса периодов ОДС (это оказывается следствием разброса размеров частиц в ансамбле), и на вопрос о причинах приблизительного соответствия этих периодов частотам колебательных переходов воды. Легко проверить, что имеет место равенство $E_{\rm v}^m = E_q(D_m)$, $E_{\rm v}^m$ – положение максимума распределения $E_{\rm v}$, D_m – положение максимума распределения частиц по размерам, E_q – энергия одноэлектронного заряжения, которую можно оценить по любой вольт-амперной зависимости или воспользоваться литературными данными. В "комментариях" этот тест беспричинно проигнорирован.

Взамен этой простой проверки в "комментариях" предлагается сравнивать рис. 5a и 5b, которые относятся к экспериментам с водородом (рис. 5a) и дейтерием (рис. 5b), нацеленным на поиски изотопического эффекта. Последний должен был бы проявляться изменением масштаба по оси абсцисс при неизменной форме частотного распределения, представленного на рис. 5a. Видно, что этого не происходит. Замена водорода дейтерием приводит к существенным изменениям всей гистограммы. Вблизи ожидаемого положения смещенного пика (≈ 0.3 В) появляется минимум, отсутствовавший в гистограмме для H_2O, и три почти равновеликих максимума, никак не соответствующие изотоп-эффекту.

Ответить на возражения, идущие в "комментариях" под # 3, затруднительно, поскольку здесь оспариваются не столько наши утверждения, сколько утверждения самих "оппонентов". Читаем, например: "*Из статьи (имеется в виду наша статья) следует, что в условиях экспериментов [4–10] на кривых, измеренных на поверхности наночастиц, должны регулярно наблюдаться длинные серии эквидистантных локальных максимумов,* **вне зависимости от наличия адсорбатов** *на поверхности наночастиц*". Это, действительно, неверное утверждение, но в нашей работе его нет. Как это следует из вводной части нашей работы, адсорбаты необходимы для создания условий бирезонансного туннелирования, при которых только и возможно появление ОДС. Неверно и "опровержение" этого утверждения, которое использует факт ограниченного числа ОДС в спектрах. В комментариях утверждается, что "серии состоят самое большее из 4 максимумов при одном знаке напряжения". Это не так. В большинстве случаев на спектрах, приведенных в работах [1–10], "длинные" серии занимают весь интервал напряжений и, очевидно, продолжаются за его границами. Ясно, что общее число ОДС в каждой такой серии зависит от величины выбранного интервала изменений V. В отдельных случаях на интервалах изменений V от -2 В до $+2$ В наблюдается много больше, до 10–12, ОДС. (Здесь нужно обратить внимание на то, что и в начале координат эти серии не прерываются).

Неверно также и утверждение, что без адсорбции в условиях экспериментов [4–10] должны, но не наблюдаются кулоновские эффекты (мелкомасштабные ступени). Для таких же ультрамалых металлических наночастиц, в том числе, золотых, при комнатных температурах в экспериментах с СТМ эти особенности (кулоновские лестницы – КЛ) наблюдались неоднократно, но по понятным причинам, нерегулярно. Из описания многочисленных экспериментов по наблюдению в экспериментах с СТМ КЛ известно, что необходимые условия могут быть нарушены уже при очень малом смещении острия, менее 0.03 нм (см., например, [Guohua Yang, Li Tan, Yiyun Yang, Shaowei Chen, and Gang-yu Liu, Surf. Sci. **589**, 129 (2005)]). Видимо, эти трудно наблюдаемые особенности, не сопоставимые по масштабам с ОДС, не заинтересовали авторов экспериментов [4–10], хотя признаки КЛ можно найти и в их работах. (См., например, рис. 2 работы А. А. Кирсанкин, М. В. Гришин, С. Ю. Сарвадий, П. Ф. Замота, Б. Р. Шуб, Химическая физика **36**(6), 79 (2017)).

Хотелось бы еще раз подчеркнуть, что "колебательная модель", которая последовательно развивалась в наших предыдущих работах и которой предлагают ограничиться наши оппоненты, справедлива только для частиц достаточно больших размеров (15–20 нм и больше). Для ультрамалых наночастиц (2–7 нм), для которых энергии одноэлектронного заряжения могут совпадать с колебательными квантами адсорбированных частиц, эта модель должна быть дополнена учетом кулоновских эффектов. Такая обобщенная модель туннельных резонансных электронно-колебательных переходов количественно (см. рис. 1 и 2 нашей работы) и качественно описывает всю совокупность экспериментальных данных, опубликованных в работах [1–10].

Мы можем согласиться с “комментариями” только в одном – в нашей статье в списке цитируемой Литературы, к большому сожалению, действительно, имеются технические погрешности (перепутаны номера): во-первых, на с. 508 (в левом столбце, четвертая строка сверху, третья строка снизу и в подписи к рис. 2) вместо ссылки [6] должна быть ссылка [4] и, во-вторых, на с. 508 в правом столбце в первой строке сверху вместо рис. 5 работы [10] должно быть рис. 4.24 работы [10].