

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И АДИАБАТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

В.К.Иванов, А.Н.Ипатов, В.А.Харченко, М.Л.Жижин

Санкт-Петербургский технический университет

195251 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 13 сентября 1993 г.

Исследована зависимость электронной структуры металлических кластеров от геометрических параметров. В рамках приближения Хартри–Фока рассчитаны зависимости электронных энергий и волновых функций от радиуса кластерного кора R и найдены новые равновесные значения R для кластеров с различным числом атомов N . Предсказан и исследован новый тип коллективного движения – адиабатические колебания объемной плотности заряда кластерного кора или, что то же самое, эффективного радиуса кластерного кора R . Частоты и амплитуды таких параметрических колебаний вычислены для кластеров с различными N .

1. Целью настоящей работы является исследование зависимости электронной структуры и физических свойств металлических кластеров, содержащих десятки или сотни одновалентных атомов, от их геометрических параметров, а также выяснение роли нелокального обменного взаимодействия в таких кластерах. Основой теоретического описания металлических атомных кластеров является модель "желе" [1], согласно которой кластер разделяется на две подсистемы: систему валентных электронов и систему положительных ионов – кор [1, 2]. Последний представляется в виде размазанного положительного заряда с некоторым сферически симметричным распределением плотности $\rho(r)$, в поле которого движутся валентные электроны, образующие оболочки. В работе исследована также зависимость физических свойств кластера от вида распределения заряда кора $\rho(r)$.

Практически во всех расчетах, выполненных за последние годы, при вычислениях электронной структуры использовались модельные потенциалы с локальным обменом для учета объемных эффектов, например, потенциал Кона–Шена [3] или Хартри–Фока–Слетера [1, 3]. Недавние расчеты структуры кластеров в приближении Хартри–Фока и его поляризуемости в приближении случайных фаз (RPA) [4] показали, что нелокальность обменного взаимодействия играет весьма важную роль при определении электронного спектра и сил осцилляторов. Однако все эти вычисления в [4] проводились для кластеров с заполненными электронными оболочками и только исходя из размера кластера, определяемого равновесным межатомным расстоянием в твердом теле. Зависимость спектра и физических свойств от размера кластера и характера распределения $\rho(r)$ детально не исследовалась.

В настоящей работе вычислены одноэлектронные и полные энергии кластеров в зависимости от радиуса кластерного кора R и числа атомов N . На основании зависимости полной энергии от R рассчитан спектр адиабатических размерных колебаний кластера. Волновые функции и энергии образующих оболочки валентных электронов вычислялись в приближении Хартри–Фока с полным нелокальным обменом. Проведено сравнение полных и одноэлектронных энергий кластера, вычисленных без учета обмена и с обменом. Вычисления

проводились для различных типов распределения плотности положительного заряда кора $\rho(r)$.

2. Волновые функции и энергии валентных электронов в кластере определяются решением системы самосогласованных уравнений Хартри-Фока (здесь и далее используется атомная система единиц: $e = m_e = \hbar = 1$):

$$-\frac{\Delta}{2}\phi_j(\mathbf{x}) - eV(r)\phi_j(\mathbf{x}) - \sum_k \int \phi_k(\mathbf{x}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} (\phi_j(\mathbf{x})\phi_k(\mathbf{x}') - \phi_j(\mathbf{x}')\phi_k(\mathbf{x})) d\mathbf{x}' = E_j \phi_j(\mathbf{x}),$$

где $\phi_j(\mathbf{x}) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\varphi, \phi) X_\sigma$ - волновая функция электрона, $\mathbf{x} = (r, \sigma)$, $V(r)$ - потенциал поля положительного остова:

$$V(r) = \frac{4\pi}{r} \left(\int_0^r [\rho(r') r'^2] dr' + \int_r^\infty [\rho(r') r'^2] \frac{r}{r'} dr' \right).$$

Для наиболее простой модели "желе" распределение $\rho(r)$ выбиралось в виде константы, то есть положительный остов представлялся равномерно заряженным шаром некоторого радиуса R [1, 4]. Межатомное расстояние в коре кластера во всех работах [1-6] полагалось равным размеру элементарной ячейки в твердом теле r_s ("bulk material" модель), и, таким образом, радиус остова полагался равным $N^{1/3} r_s$, где N - число атомов в кластере. В настоящей работе решение уравнений Хартри-Фока проводилось при различных значениях радиуса кластера, мы рассматриваем R как независимый параметр. В случае равномерно заряженного шара радиуса R

$$V(r) = \begin{cases} \frac{N}{2R} (3 - (r/R)^2), & r \leq R \\ \frac{N}{r}, & r > R \end{cases}$$

Кроме того, для выяснения чувствительности волновых функций и энергии к функциональному виду распределения плотности заряда $\rho(r)$ остова кластера представлялся в виде шара с неоднородным распределением $\rho(r)$, например, заданным в виде функции Ферми:

$$\rho(r) = \frac{\rho_0}{1 + \exp[(r - R)/\beta]},$$

где ρ_0 - плотность заряда в центре кластера, β - параметр диффузии. Соответственно, интеграл от $\rho(r)$ по всему пространству нормирован на полный заряд остова Z (для одновалентных металлов $Z = N$). Таким образом, в задаче имеется два свободных параметра R и β , которые менялись при определении электронного спектра. Указанные параметрические зависимости важны при нахождении минимальной электронной энергии кластера, то есть фактически при вычислении геометрических параметров равновесного состояния.

В пренебрежении кинетической энергией движения атомных ионов внутри кластерного кора полная энергия кластера равна $E_{tot} = E_{el} + E_{bkg}$, где

$$E_{el} = \sum_j E_j - \frac{1}{2} \sum_{jk} \left(\langle jk | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | jk \rangle - \langle kj | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | jk \rangle \right)$$

– полная энергия системы валентных электронов, а E_{bkg} – потенциальная энергия положительного остова, равная

$$E_{bkg} = 2\pi \int_0^{\infty} \rho(r)V(r)r^2 dr,$$

что в случае равномерно заряженного остова оказывается равным $E_{bkg} = 3N^2/5R$.

В результате вычислений получены волновые функции валентных электронов, их одночастичные энергии, распределение электронной плотности, полные энергии и некоторые физические характеристики кластеров, например диамагнитная восприимчивость, для кластеров, содержащих от 4 до 40 атомов. В целях выяснения роли обменного взаимодействия все вычисления проводились как с полным учетом нелокального обменного взаимодействия, так и без него. Результаты расчетов полной энергии кластера, приходящейся на один атом, E_{tot}/N , в зависимости от числа атомов представлены на рис.1. Они подтвердили полученный многими авторами результат, что наибольшая энергия связи, приходящаяся на один атом, соответствует образованию заполненных электронных оболочек. Рассчитанные в приближении Хартри–Фока полные энергии для кластеров с заполненными оболочками ($N = 8; 18; 20; 34; 40$) совпадают с полученными в [6]. Однако, как видно из рис.1, учет обменного взаимодействия может приводить к отклонениям от следования "магическим" числам. Так, кластер из 19 атомов с электронной конфигурацией $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^1$, то есть с одним неспаренным электроном, обладает в рамках предложенной модели в приближении Хартри–Фока большей энергией связи, чем кластеры с замкнутыми электронными оболочками при $N = 18$ и $N = 20$.

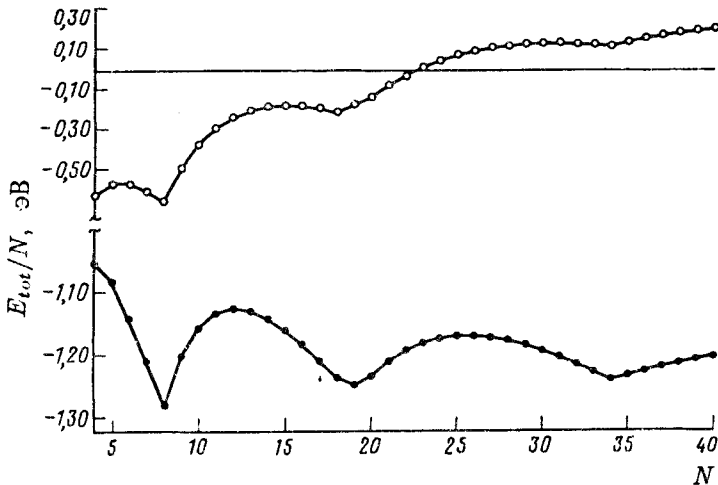


Рис.1. Зависимость полной энергии кластера (эВ) на один атом от числа атомов N в кластере с учетом (нижняя кривая) и без учета (верхняя кривая) обмена. Радиус остова R везде полагался равным $N^{1/3}r_s$.

Для кластеров с различными N построены значения полной энергии в зависимости от радиуса кора N как с учетом обменного взаимодействия, так и без него. Оказалось, что в рамках модели "желе" с однородным распределением заряда кора межатомное расстояние, равное размеру элементарной ячейки в твердом теле, не соответствует минимуму полной энергии. На рис.2 представлена зависимость полной энергии и одночастичных энергий кластера с

$N = 18$ от его радиуса. Видно, что одночастичные энергии электронов плавно зависят от R , а минимум полной энергии соответствует значению R , несколько большему, чем $N^{1/3}r_s$. Следует отметить большую роль нелокального обменного взаимодействия. Если рассматривать полную электронную энергию E_{el} , то вклад обмена оказывается относительно небольшим и составляет около 1%. Надо сказать, что это является основной причиной хорошего согласия полных электронных энергий, полученных в различных работах с разным учетом локального обменного взаимодействия. Однако положительная потенциальная энергия кора E_{bkg} также велика и сильно компенсирует электронную энергию, так что полная энергия всего кластера резко уменьшается. При этом роль обменного взаимодействия относительно возрастает и уже составляет десятки процентов E_{tot} . Это означает, что точный учет обменного взаимодействия необходим для хорошего описания энергетического электронного спектра кластеров и, что весьма важно, для получения правильного набора волновых функций.

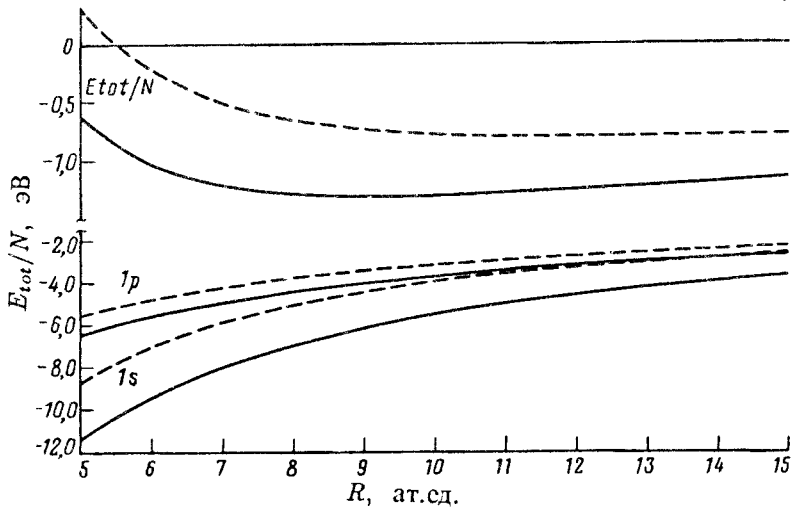


Рис.2. Зависимости одночастичных энергий (эВ) уровней $1s$ и $1p$ и полных энергий кластера на один атом с учетом (сплошные кривые) и без учета (штриховые кривые) обмена от радиуса остова R (в атомных единицах) для 8-атомного кластера

Однако полная энергия кластера существенно зависит от радиальной неоднородности распределения положительного заряда. На рис.3 представлена зависимость $E_{tot}(R, \beta)/N$ для кластера с $N = 8$. Оказалось, что при $\beta > 0$ наиболее устойчивые кластеры образуются при меньших радиусах R , чем это получалось при равномерно заряженном остове. "Абсолютный" минимум полной энергии, соответствующий положению устойчивого равновесия в рамках используемой модели "желе", достигается при $R = 7$ ат.ед., $\beta = 1,25$.

3. Наличие минимума в зависимости полной энергии кластера от радиуса кора $E_{tot}(R)$ приводит к появлению адиабатических осцилляций радиуса кластерного кора. При этом величина R играет роль координаты коллективного движения ионов кора. В приближении Борна-Оппенгеймера полная волновая функция всей системы может быть представлена в виде произведения:

$$\Psi(\tau, R) = \Phi(\tau, R)\psi(R),$$

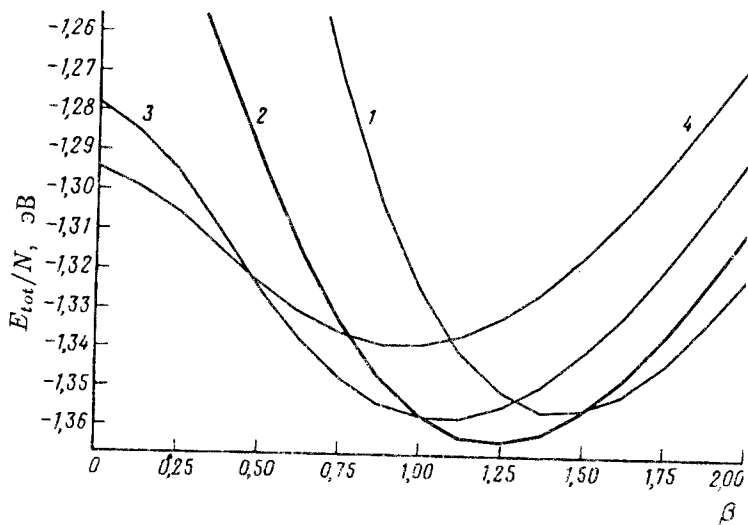


Рис.3. Зависимости полной энергии (эВ) на один атом 8-атомного кластера с распределением плотности заряда кора в виде функции Ферми от параметра диффузии β для различных радиусов R : кривая 1 — $R = 6$ ат.ед., 2 — $R = 7$ ат.ед., 3 — $R = 8$ ат.ед., 4 — $R = 9$ ат.ед.

где $\Phi(r, R)$ — полная волновая функция электронной системы. В приближении Хартри–Фока $\Phi(r, R)$ представляет собой слетеровский детерминант, составленный из одночастичных функций $\phi_j(r, R)$, являющихся решениями системы уравнений Хартри–Фока для потенциала $V(R)$; $\psi(R)$ — некоторая сферически-симметричная волновая функция, зависящая от одной обобщенной координаты, в качестве которой используется адиабатически изменяющийся радиус R кластера. Для определения спектра и амплитуд адиабатических колебаний кластера решалось уравнение Шредингера для функции $\psi(R)$ кластера, содержащего N атомов:

$$\frac{1}{2M} \frac{d^2 \psi(R)}{dR^2} - (E_{tot}(R) - \epsilon) \psi(R) = 0,$$

где $M = \frac{3}{5} \sum^N M_{at}$ — приведенная масса коллективного движения ионов кластерного кора, M_{at} — масса одного атома (выраженная в массах электрона m_e), ϵ — значение собственной энергии колебаний.

Были получены спектры и амплитуды адиабатических колебаний для различных кластеров, которые для низковозбужденных состояний представляют собой набор практически эквидистантных уровней с характерными энергиями $\Delta E \approx 1 - 10$ мэВ. Амплитуды колебаний определялись классическими точками поворота. Так, например, для 18-атомного кластера энергия "нулевых" колебаний основного состояния $E_0 \approx 2$ мэВ при амплитуде колебаний, составляющей около 2% от равновесной величины R_0 , где $R_0 \approx 12,3$ ат.ед. — радиус кластера, соответствующий минимуму $E_{tot}(R) = -22,86$ эВ. При этом более высокие возбужденные состояния образуют систему уровней с $\Delta E \approx 4,13$ мэВ (см. табл.1,2).

Предсказанный спектр адиабатических осцилляций кластерного размера может быть обнаружен экспериментально при изучении температурных зависимостей статических и динамических характеристик кластеров. Разумеется, исследованные нами коллективные колебания можно наблюдать только при достаточно низких "температурах" движения ионов в кластерном коре. Высокие кинетические энергии ионов кора приводят к размытию структуры электронных спектров. В настоящее время в экспериментах [8,9] получают пучки

металлических кластеров с "температурой" остова около 500 К. Это означает, что в реальной экспериментальной ситуации должны в основном заселяться высокие колебательные моды с $n = 8 - 10$ и большими амплитудами колебаний. Из табл.1, 2 видно, что относительная амплитуда колебаний достигает $\approx 10\%$. К примеру для кластера с $N = 18$ при $n = 10$ радиус кластера изменяется в пределах $\approx 9\%$.

Таблица 1

Спектр адиабатических колебаний для 8-атомного кластера (все значения энергии приведены в мэВ)

Уровень n	Энергия возбуждения $\epsilon_n - E_{tot}(R_0)$	Энергия ΔE $\epsilon_n - \epsilon_{n-1}$	Амплитуда $\Delta R/R_0$ (%)
0	2,81	-	3,43
1	8,41	5,607	5,95
2	14,01	5,602	7,68
3	19,61	5,597	9,09
4	25,20	5,591	10,31
...
8	47,51	5,567	14,19
9	53,07	5,560	15,00
10	58,62	5,552	15,77

Таблица 2

Спектр адиабатических колебаний для 18-атомного кластера

Уровень n	Энергия возбуждения $\epsilon_n - E_{tot}(R_0)$	Энергия ΔE $\epsilon_n - \epsilon_{n-1}$	Амплитуда $\Delta R/R_0$ (%)
0	2,01	-	1,95
1	6,20	4,135	3,38
2	10,34	4,134	4,37
3	14,47	4,132	5,17
4	18,60	4,130	5,86
...
8	35,01	4,121	8,05
9	39,22	4,119	8,52
10	43,33	4,116	8,95

Из адиабатической модели "желе" следует, что электронные характеристики существенно зависят от размера кластера, в частности потенциал ионизации для $N = 18$ при таких изменениях размеров изменяется в пределах $3,55 - 3,30 = 0,25$ эВ. Предварительные расчеты показывают, что особенно сильно изменяются динамические характеристики кластеров, в частности распределение сил осцилляторов и сечение фотоионизации. Таким образом, проводя экспериментальные измерения с кластерами, необходимо учитывать температурные эффекты либо проводить эксперименты при низких температурах, то есть получать пучки кластеров, в которых присутствуют только низшие моды.

4. В заключение следует отметить, что вычисления с учетом нелокального обменного взаимодействия дают правильный базис для дальнейшего изучения электронных процессов в металлических кластерах. Представленные размерные зависимости полной энергии показали отклонение от "bulk material" модели кластерного кора. Полученная зависимость полной энергии от числа атомов в кластере с учетом обменного взаимодействия не только подтвердила

наибольшую устойчивость кластеров с заполненными электронными оболочками, но и продемонстрировала возможность отклонения от старого следования "магическим" числам на примере кластера с $N = 19$. Предсказанные коллективные осцилляции кластерного кора важны для описания электронных спектров, поскольку при низких температурах могут существенно влиять на межэлектронное взаимодействие, играя роль акустических фононов в твердом теле.

Авторы выражают благодарность С.В.Божокину за полезные обсуждения.

-
1. W.Ekardt, Phys. Rev. **B29**, 1558 (1984).
 2. S.Sugano, Microcluster Physics, Springer series in Materials Science 20, Springer-Verlag (1991).
 3. M.Brenner, T.Lönnroth, and F.B.Malik (Eds), Clustering Phenomena in Atoms and Nuclei, Springer series in Nuclear and Particle Physics, Springer-Verlag (1992).
 4. W.D.Knight, K.Clemenger, W.A. de Heer et al., Phys. Rev. Lett. **52**, 2141 (1984).
 5. C.Yannouleas and R.A. Broglia, Phys. Rev. **A44**, 5793 (1991).
 6. C.Guet and W.R.Johnson, Phys. Rev. **B45**, 11283 (1992).
 7. T.Lange, H.Cohlich, T.Bergmann and T.P.Martin, Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters **19**, 113 (1991).
 8. S.Bjornholm, J.Borggreen, O.Echet et al., Z. Phys. D. **19**, 47 (1991).
 9. O.Genzken and M.Brack, Phys. Rev. Lett. **67**, 3286 (1991).