

ПЯТИКОНЕЧНЫЕ ЗВЕЗДЫ – ОРБИТЫ В БОЛЬШИХ КЛАСТЕРАХ АЛЮМИНИЯ

Г.В.Шпатаковская¹⁾

Институт математического моделирования РАН
125047, Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 августа 2000 г.

Обсуждаются различия спектров масс больших кластеров натрия Na_N и алюминия Al_N . Используется квазиклассический способ описания оболочечных эффектов в сферической модели желе, позволяющий анализировать относительную роль различных классических траекторий в формировании электронных супероболочек кластеров разного размера при нулевых и конечных температурах. Сформулирован критерий жесткости самосогласованного потенциала. Обосновано высказанное ранее в литературе предположение, что в мягком потенциале больших кластеров Al_N ($250 < N < 900$) главный вклад в осцилляции спектра дают траектории с формой пятиконечной звезды. Результаты проведенных расчетов согласуются с видом спектров масс кластеров Al_N при $T \approx 300$ К.

PACS: 71.24.+q

1. Осцилляции в спектрах масс металлических кластеров могут быть как проявлением оболочечной структуры электронных спектров, так и следствием расположения ионов в узлах решетки [1]. Эксперименты показали, что вид осцилляций в спектрах масс больших кластеров алюминия Al_N [2–4] (N – число атомов в кластере) и натрия Na_N [5] существенно различен. Если в последних наблюдаются осцилляции с биениями, то для алюминиевых кластеров с $N > 250$ характерно синусоподобное поведение с частотой, приблизительно в 2 раза большей, чем для натрия. В кластерах же Al_N меньшего размера спектры представляют запутанную картину без выделенного периода. В литературе причина такого отличия дискутируется в терминах классических траекторий движения электронов в самосогласованном потенциале (число электронов в кластере $N_e = wN$, где w – валентность металла).

В работе [3] попытка объяснить эксперимент была предпринята в рамках сферической модели желе с использованием квазиклассической теории [6–9]. Было высказано предположение, что в отличие от жесткого потенциала кластеров Na_N , в котором определяющими являются треугольная и близкая к ней по частоте квадратная траектории (результатом интерференции их вкладов и являются осцилляции с биением), в мягком потенциале кластеров Al_N в диапазоне $250 < N < 900$ главным оказывается вклад только от одной траектории с формой пятиконечной звезды. Согласно этой же теории, в кластерах еще большего размера должны появиться треугольная, а затем и квадратная траектории (это подтверждается самосогласованным расчетом [2] плотности состояний для $N_e = 4940$), что должно повлечь за собой изменение частоты осцилляций.

Альтернативой такому объяснению явились результаты работы [4], в которой спектры масс “холодных” ($T = 100$ К) кластеров Al_N были экспериментально исследованы и проанализированы в очень широком диапазоне числа атомов ($250 <$

¹⁾ e-mail: shpat@imamod.ru

$N < 10000$). Анализ спектров показал, что пронумерованные последовательно индексом k ($k > 25$) максимумы осцилляций во всем изученном диапазоне появляются с постоянной частотой и “ложатся” на зависимость $N \simeq 0.0104k^3$, которая хорошо объясняется расположением ионов в октаэдральной решетке. При этом форма кластера представляет собой не сферу, а октаэдр, и заполнение оболочки соответствует выстраиванию одной его грани. Очевидно, что в этом случае сферическая модель “желе”, в которой ионы предполагаются равномерно распределенными по объему сферы, не должна давать правильные результаты.

В работе [10] предположение о главном вкладе пятиконечной звезды-орбиты в алюминии опровергается на основе квантовомеханического расчета плотности состояний в потенциале Вудса – Саксона для одного значения числа электронов $N_e = 1000$.

Тем не менее, положения максимумов, которые наблюдались в работе [2] при $T = 295$ К, для $250 > N > 430$ хорошо согласуются с результатами проведенных там же самосогласованных расчетов по модели желе, а сравнение спектров масс Al_N с $N < 250$ при $T = 110$ К и $T = 295$ К выявляет заметное влияние температуры на вид соответствующих кривых, что связывается с плавлением решетки при повышении температуры и проявлением электронной оболочечной структуры.

Таким образом, хотя для алюминия при низких температурах вклад ионной решетки в осцилляции спектра масс, видимо, является определяющим и сферическая модель желе в этой области неадекватна, с повышением температуры роль решетки уменьшается и применение модели желе становится более обоснованным. Мы предполагаем, что по мере плавления решетки в “горячих” кластерах должна проявляться электронная структура, и по характерному изменению вида спектра масс в области $N \sim 1000$ можно экспериментально определить температуру плавления решетки. Однако если для натриевых кластеров имеются расчеты по модели желе в широком диапазоне изменения числа атомов и для разных температур [11], то для алюминия таковые отсутствуют.

В настоящей работе мы восполняем этот пробел, исследуя зависимость осциллирующей части свободной энергии электронов кластера алюминия от его размера и от температуры и подтверждаем справедливость предположения об определяющей роли пятиконечной звезды-орбиты в осцилляциях спектров Al_N при $T \simeq 300$ К для экспериментально установленного в [3] диапазона числа атомов.

2. В основе нашего квазиклассического подхода [12, 13] лежит сферическая модель желе и обобщенная модель Томаса – Ферми (ОТФ, см. ссылки в [14]), решение которой, а именно электронная плотность $n(r)$, химический μ и самосогласованный $U(r)$ потенциалы и соответствующая свободная энергия электронов $F(N_e, T)$ предполагаются известными. В модели ОТФ хорошо описываются усредненные характеристики системы, а для исследования интересующих нас оболочечных эффектов будем использовать выражение для поправки к свободной энергии, которое в атомных единицах имеет вид [13, 15]

$$\Delta F_{sh} = - \int_{-\infty}^{\mu} d\mu' \frac{\hat{X}_{\mu'}(T)}{\text{sh}(\hat{X}_{\mu'}(T))} \Delta N_{sh}(\mu', 0). \quad (1)$$

Здесь оператор $\hat{X}_{\mu}(T) = -i\pi T \partial / \partial \mu$, а $\Delta N_{sh}(\mu, 0)$ – оболочечная поправка к числу состояний с энергией ниже μ без учета явной зависимости от температуры. В

квазиклассическом приближении

$$\Delta N_{sh}(\mu, 0) = \Delta N_{sh}(\mu) = \frac{2}{\pi} \sum'_{k,s} \frac{(-1)^{k+s}}{k} \int_0^{\lambda_\mu} d\lambda \sin[2\pi(k\nu_\mu(\lambda) + s\lambda)], \quad (2)$$

где суммирование по k и s производится от $-\infty$ до $+\infty$, штрих у суммы сверху означает отсутствие неосциллирующего слагаемого с $k = s = 0$, $S_{\mu\lambda} = \pi\nu_\mu(\lambda) -$ радиальное действие между точками поворота для движения электрона с энергией μ и орбитальным моментом λ в потенциале $U(r)$, $\lambda_\mu = p_\mu(r_0)r_0 -$ максимальный орбитальный момент для энергии μ , $r_0 -$ точка максимума функции $p_\mu(r)r$, $p_\mu(r) = \sqrt{2(\mu - U(r))}$.

В последовательно квазиклассическом приближении интеграл в (2) вычисляется методом стационарной фазы, и сумма вкладов от точек стационарной фазы $\bar{\lambda}_j$ имеет вид

$$\Delta N_{sh}(\mu) = \sum_j \frac{2\bar{\lambda}_j}{\pi\sqrt{\nu''_\mu(\bar{\lambda}_j)}} \sum'_{k,s} \frac{\sin[2\pi(k\nu_\mu(\bar{\lambda}_j) + s\bar{\lambda}_j) - \pi(k+s) + \pi/4]}{k^{3/2}}. \quad (3)$$

Здесь $\nu''_\mu(\bar{\lambda}_j) = \partial^2\nu_\mu(\lambda)/\partial\lambda^2|_{\bar{\lambda}_j}$, а значения $\bar{\lambda}_j$ определяются из соотношения

$$\nu'_\mu(\bar{\lambda}_j) = \frac{\partial\nu_\mu(\lambda)}{\partial\lambda}\Big|_{\bar{\lambda}_j} = -\frac{s}{k}, \quad 0 \leq \bar{\lambda}_j \leq \lambda_\mu, \quad (4)$$

которое выделяет в суммах по s и k главные слагаемые, что отмечено в (3) штрихом справа от суммы.

Дифференцирование (3) по μ дает оболочечную поправку к плотности состояний²⁾:

$$\Delta\rho_{sh}(\mu) = \sum_j \frac{4t_\mu(\bar{\lambda}_j)\bar{\lambda}_j}{\pi\sqrt{\nu''_\mu(\bar{\lambda}_j)}} \sum'_{k,s} \frac{\cos[2\pi(k\nu_\mu(\bar{\lambda}_j) + s\bar{\lambda}_j) - \pi(k+s) + \pi/4]}{\sqrt{k}}, \quad (5)$$

а интегрирование, с учетом формулы (1), – оболочечную поправку к свободной энергии:

$$\Delta F_{sh}(\mu) = \sum_j \frac{\bar{\lambda}_j}{\pi t_\mu(\bar{\lambda}_j)\sqrt{\nu''_\mu(\bar{\lambda}_j)}} \sum'_{k,s} \frac{X_k^j(T)}{\text{sh}[X_k^j(T)]} \frac{\cos[2\pi(k\nu_\mu(\bar{\lambda}_j) + s\bar{\lambda}_j) - \pi(k+s) + \pi/4]}{k^{5/2}}. \quad (6)$$

Здесь введены обозначения:

$$X_k^j(T) = 2\pi k T t_\mu(\lambda_j), \quad t_\mu(\bar{\lambda}_j) = \pi \frac{\partial\nu_\mu(\lambda)}{\partial\mu}\Big|_{\bar{\lambda}_j}.$$

Производная в левой части (4) равна отношению частот углового и радиального движения частицы с энергией μ и орбитальным моментом $\bar{\lambda}_j$ [16]. Требование, чтобы отношение частот было отношением целых чисел, есть условие замкнутости траектории этого движения.

²⁾ В квазиклассическом приближении дифференцировать следует только быстро меняющуюся функцию $\sin[\dots]$.

Выражение (5) в точности совпадает с результатом работы [17] для центрального потенциала, где оно было получено на основе квазиклассического приближения для функции Грина. Сочетая формулу для поправки к свободной энергии (1) и последовательный квазиклассический подход, мы приходим к простому выражению (6), связанному с непосредственно измеряемыми величинами. При этом оказывается, что исследовать надо траектории движения электрона только с одной энергией, равной химическому потенциалу системы, а условие (4) и формула (1) позволяют соответственно легко производить отбор главных траекторий и корректно учитывать влияние температуры.

Отметим, что наш аналитический подход, особенно для больших комплексов, существенно проще и нагляднее метода оболочечной поправки Струтинского, используемого для описания кластеров [14], а ранее в ядерной физике [18, 19], и также основанного на модели ОТФ.

3. Для фиксированной точки стационарной фазы $\bar{\lambda}_j$ главный вклад в суммы по k и s в формуле (3) дают минимальные значения $k = \bar{k}_j$ и $s = \bar{s}_j$, образующие дробь \bar{s}_j/\bar{k}_j в (4). Назовем соответствующую траекторию, обладающую минимальной длиной, j -той орбитой, тогда величины $\pi\nu_\mu(\bar{\lambda}_j)$ и $t_\mu(\bar{\lambda}_j)$ имеют смысл радиального действия и времени движения электрона по j -той орбите между точками поворота. Умножая числитель и знаменатель \bar{s}_j/\bar{k}_j на целое число $m = 1, 2, 3, \dots$, получаем траектории с m периодами движения по этой j -той орбите, что позволяет записать вместо суммы со штрихом по s и k в (3), (5), (6) сумму по m : $\sum'_{k,s} \dots = \sum_{m=1}^{\infty} \dots$, где $k = \bar{k}_j \cdot m$ и $s = \bar{s}_j \cdot m$.

Для потенциалов притяжения, конечных в нуле, производная $\nu'_\mu(0) = -1/2$ [20]. В жестких самосогласованных потенциалах с ростом λ производная монотонно возрастает от $-1/2$ до $\nu'_\mu(\lambda_\mu)$ при любом числе частиц. В мягких потенциалах ситуация зависит от размера системы: в небольших кластерах рассматриваемая производная может быть убывающей функцией или немонотонной с минимумом, в больших кластерах становится возрастающей функцией. Следовательно, знак второй производной в нуле $\nu''_\mu(0)$ может служить критерием жесткости потенциала: для жесткого потенциала $\nu''_\mu(0) > 0$ при любом размере кластера.

Разницу между жестким и мягким потенциалами хорошо иллюстрирует рис.1, на котором изображено поведение исследуемой производной $\nu'_\mu(\lambda)$ для кластеров натрия и алюминия при различных числах электронов N_e . Для аппроксимации химического и самосогласованного потенциалов ОТФ здесь использован модельный потенциал Вудса – Саксона ³⁾:

$$U(r) = -V_0 \left[1 + e^{(r-R)/a} \right]^{-1}, \quad R = r_s N_e^{1/3}, \quad (7)$$

с такими же параметрами для кластеров алюминия ($V_0 = 0.5319$, $a = 2.7$, $r_s = r_s^b = 2.07$, $\mu = -0.1053$) и натрия ($V_0 = 0.22$, $a = 1.4$, $r_s = r_s^b = 3.93$, $\mu = -0.1015$), как в работе [3].

Рассмотрим достаточно большие кластеры алюминия с $N_e > 250$, для которых производная $\nu'_\mu(\lambda)$ – монотонно возрастающая функция λ (см. рис.1). Это означает, что рациональные дроби s/k , удовлетворяющие условию (4), должны лежать в

³⁾ Отличие потенциала (7) от самосогласованного ОТФ обсуждается в [9].

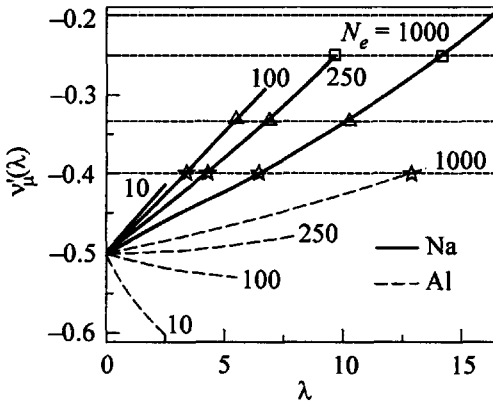


Рис.1. Зависимость производной радиального действия $\nu'_\mu(\lambda)$ от орбитального момента λ для жесткого (Na) и мягкого (Al) потенциалов при различных числах электронов в кластере. Расчет по потенциалу (7) с параметрами из [3]

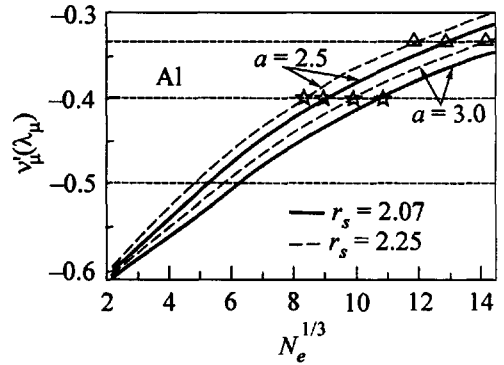


Рис.2. Зависимость производной радиального действия при максимальном орбитальном моменте $\nu'_\mu(\lambda_\mu)$ от размера кластера алюминия $N_e^{1/3}$, рассчитанная по потенциалу (7) с различными параметрами r_s и a

диапазоне

$$-\nu'_\mu(\lambda_\mu) \leq \frac{s}{k} = \frac{\bar{s}_j \cdot m}{\bar{k}_j \cdot m} \leq \frac{1}{2}. \quad (8)$$

Отсюда сразу следует: $\bar{s}_j \geq 1$, $\bar{k}_j \geq 2$. Дроби с $\bar{s}_j = 1$ ($1/2, 1/3, 1/4, \dots$) соответствуют линейной, треугольной, квадратной и т.д. орбитам. Дроби вида $n/(2n+1)$, $n = 2, 3, 4, \dots$ лежат между $1/3$ и $1/2$ и соответствуют $(2n+1)$ -конечным звездам.

Решение $\bar{s}_j/\bar{k}_j = 1/2$ существует всегда, оно отвечает движению электрона с нулевым орбитальным моментом $\bar{\lambda}_0 = 0$ по линейной орбите через центр и для больших кластеров дает несущественный вклад (см. [12, 13]). Также малую роль играет в этом случае круговая орбита радиусом r_0 с максимальным орбитальным моментом λ_μ – вклад от верхнего предела интегрирования в (2).

Из рис.1 видно, что в жестком потенциале натрия при $N_e = 100$ есть вклад от треугольной орбиты ($\bar{s}_j = 1, \bar{k}_j = 3$), а для кластера с $N_e = 1000$ имеются вклады еще от квадратной ($\bar{s}_j = 1, \bar{k}_j = 4$) и пятиугольной ($\bar{s}_j = 1, \bar{k}_j = 5$) траекторий. На их фоне вклад в (6) от орбиты пятиконечной звезды, отвечающей $\bar{s}_j/\bar{k}_j = 2/5$, из-за множителя $\bar{\lambda}_j/\bar{k}_j^{5/2}$ оказывается несущественным ⁴⁾.

Совсем другая ситуация имеет место для алюминия (рис.1). Из-за слабой зависимости производной от λ в мягком потенциале треугольная орбита появляется только в очень больших кластерах, при $N_e \sim 3000$, а для меньших кластеров, например для $N_e = 1000$, главной оказывается орбита с формой пятиконечной звезды. Сравнение выражений (5) и (6) показывает, однако, что в поправке к плотности состояний (5) доминирование этой орбиты не столь очевидно, как в (6): по нашим расчетам амплитуды осцилляций для пятиконечной и семиконечной звезд отличаются в (5) всего в 1.36 раза, тогда как в (6) вклад пятиконечной звезды в 3.3 раза больше, чем вклад семиконечной. Поэтому в сумме по траекториям в (5), рассматриваемой

⁴⁾ Поэтому в работах [12, 13], где рассматривались только жесткие потенциалы, эти второстепенные траектории не обсуждались.

при фиксированном $N_e = 1000$ как функция μ , вблизи энергии Ферми сложно выделить какой-то определенный период. Именно с этим, как нам кажется, связаны отрицательные выводы работы [10].

4. Из выражения (8) и из рис.1 видно, что оценить размеры кластеров N_e^j , при которых появляются новые точки стационарной фазы $\bar{\lambda}_j$, можно из условия: $\nu'_\mu(\lambda_\mu; N_e^j) = -\bar{s}_j/\bar{k}_j$. Для этого достаточно знать вид зависимости величины $\nu'_\mu(\lambda_\mu)$ от размера кластера N_e . Эта зависимость, рассчитанная для алюминия по формуле [13] $\nu'_\mu(\lambda_\mu) = [3 + U''(r_0)r_0^2/p_\mu^2(r_0)]^{-1/2}$, изображена на рис.2 для различных значений параметров r_s и a . Как видно из рисунка, уменьшение r_s эквивалентно увеличению a , то есть смягчению потенциала.

Эффект слабой зависимости r_s от N_e , выявленный в самосогласованных расчетах [9], должен приводить с ростом N_e к постепенному переходу от кривых с большим r_s к кривой с электронным радиусом Вигнера – Зейтца, отвечающим объемной характеристике металла $r_s = r_s^b$. Чтобы учесть этот эффект, мы сначала провели расчеты оболочечной поправки к полной энергии электронов по формуле (6) для Al_N при $T = 0$ с потенциалом (7) при значении $r_s = 2.17 > r_s^b$. На рис.3 представлены результаты этих расчетов (а) без учета вклада треугольной траектории вместе с результатами измерений [3] сигнальных осцилляций в спектрах масс алюминия (б). Штриховой кривой на расчетном графике (рис.3а) изображен вклад траектории с формой пятиконечной звезды. Как видно, именно он становится определяющим при $N_e > 750$ ($N_e^{1/3} > 9.1$), другие учтенные звездные траектории дают незначительный вклад в этой области. Аргумент косинуса для траектории пятиконечной звезды линейно зависит от $N_e^{1/3}$:

$$5\nu_\mu(\bar{\lambda}_*) + 2\bar{\lambda}_* = -2.75317 + 3.1487N_e^{1/3}, \quad (9)$$

что определяет периодическую зависимость от этой переменной. Налицо хорошее соответствие кривых а и б по структуре и по периоду для $N_e > 750$. Отметим также схожее поведение хаотической части расчетного и экспериментального спектров при $N_e < 750$, которая, согласно нашим представлениям, формируется из вкладов звездных траекторий с $\bar{s}_j/\bar{k}_j = 3/7, 4/9, 5/11, 6/13$.

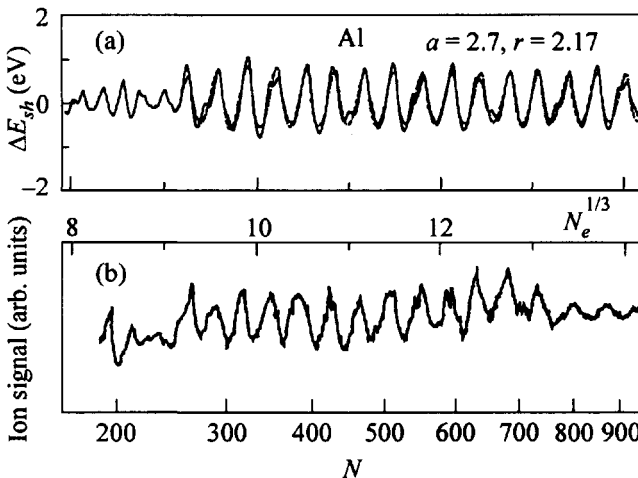


Рис.3. (а) Зависимость оболочечной поправки к полной энергии электронов кластера алюминия при $T = 0$ от размера кластера $N_e^{1/3}$, рассчитанная по формуле (6) без учета вклада треугольной траектории. (б) Сигнальные осцилляции в спектрах масс кластеров Al_N из работы [3]

Треугольная траектория для используемого значения $r_s = 2.17$ должна появиться при $N_e^\Delta = 2450$ ($N_e^{1/3} \simeq 13.5$). Амплитуда связанных с ней осцилляций ~ 3.3 эВ, поэтому она сразу становится доминирующей, причем осциллирует с почти в два раза меньшей частотой. Соответствующее слагаемое в аргументе косинуса имеет следующую линейную зависимость от $N_e^{1/3}$: $3\nu_\mu(\bar{\lambda}_\Delta) + \bar{\lambda}_\Delta = -3.2568 + 1.7605N_e^{1/3}$. Однако, учитывая зависимость $r_s(N_e)$, о которой было сказано выше, в этой области значений N_e для самосогласованного потенциала в приближении (7) следует использовать меньшее значение r_s . Это косвенно подтверждается и небольшим, различимым на рис.3b изменением частоты экспериментальных осцилляций в области $N_e^{1/3} > 13$, которого, заметим, не должно было быть, если бы спектр определялся решеткой ионов.

Полагая $r_s = r_s^b = 2.07$, получаем для пятиконечной звезды вместо (9) зависимость $5\nu_\mu(\bar{\lambda}_*) + 2\bar{\lambda}_* = -2.9435 + 3.0249N_e^{1/3}$, то есть действительно малое увеличение периода. Величина N_e^Δ с этим значением r_s равна 2750 ($N_e^{1/3} \geq 14$), и перестройка спектров должна произойти при $N > 900$.

Для оценки температурного затухания электронных оболочечных осцилляций вычислим температурный множитель в (6) для вклада пятиконечной звезды. По нашим расчетам, при изменении N_e от 750 до 3000 характерная обратная температура $2\pi\bar{k}_j t_\mu(\lambda_j)$ для этой орбиты меняется соответственно от 900 до 1350. Отсюда следует, что при $T = 300$ К $\simeq 0.001$ атом.ед. температурный множитель (при $m = 1$) мало отличается от единицы, уменьшаясь от 0.88 до 0.75. Для треугольной траектории в диапазоне $N_e \sim 3000$ характерная обратная температура порядка 600 и соответствующий множитель равен 0.95. Таким образом, если решетка при $T = 300$ К расплавлена, то осцилляции за счет электронных оболочек должны проявиться почти в полной мере.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект # 00-01-00397).

-
1. T.P.Martin, T.Bergmann, H.Gölich, and T.Lange, Chem. Phys. Lett. **172**, 209 (1990).
 2. J.L.Persson, R.L.Whetten, H.P.Cheng, and R.S.Berry, Chem. Phys. Lett. **186**, 215 (1991).
 3. J.Lermé, M.Pellarin, J.L.Vialle et al., Phys. Rev. Lett. **68**, 2818 (1992).
 4. T.P.Martin, U.Näher, and H.Schaber, Chem. Phys. Lett. **199**, 470 (1992).
 5. J.Pederson, S.Bjørnholm, J.Borggreen et al., Nature **353**, 733 (1991).
 6. M.C.Gutzwiller, J. Math. Phys. **8**, 1979 (1967); **10**, 1004 (1969); **12**, 343 (1971).
 7. R.Balian and C.Bloch, Ann. Phys. **69**, 76 (1971).
 8. M.V.Berry and M.Tabor, Proc. R. Soc. Lond. **A349**, 101 (1976); **A356**, 375 (1977).
 9. H.Nishioka, K.Hansen, and B.R.Mottelson, Phys. Rev. **B42**, 9377 (1990).
 10. J.Mansikka-aho, M.Manninen, and H.Nishioka, Phys. Rev. **B48**, 1837 (1993).
 11. O.Genzken and M.Brack, Phys. Rev. Lett. **76**, 3286 (1991).
 12. Г.В.Шпатаковская, Письма в ЖЭТФ, **70**, 333 (1999); cond-mat/0001116.
 13. Г.В.Шпатаковская, ЖЭТФ **118**, 87 (2000).
 14. S.Yannouleas and Uzi Landman, Phys. Rev. **B48**, 8376 (1993).
 15. Д.А.Киржниц, Ю.Е.Лозовик, Г.В.Шпатаковская, УФН **111**, 3 (1975).
 16. Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшиц, *Механика*, Физматгиз, Москва, 1958.
 17. M.C.Gutzwiller, J. Math. Phys. **11**, 1791 (1970).
 18. C.Guet and M.Brack, Z. Phys. **A297**, 247 (1980).
 19. M.Brack and P.Quentin, Nucl. Phys. **A361**, 35 (1981).
 20. Д.А.Киржниц, Г.В.Шпатаковская, ЖЭТФ **62**, 2082 (1972).