

## ОПТИМИЗИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ "ЖЕЛЕ" ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

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

*Санкт-Петербургский государственный технический университет  
195251 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 13 июля 1994 г.

Предложена оптимизированная беспараметрическая модель "желе" для многоатомных кластеров, обеспечивающая абсолютный минимум полной энергии системы делокализованных электронов и положительного кора. Для определения оптимального распределения плотности заряда кластерного остова и электронной структуры использован дваждывариационный метод. Минимум полной энергии кластера достигается при условии локальной электронной нейтральности. Численные расчеты электронной структуры выполнены для металлических кластеров с различным числом атомов в приближении Хартри-Фока. Обнаружено сильное влияние электронной системы, имеющей оболочечную структуру, на распределение заряда положительного фона. Основные физические характеристики металлических кластеров, вычисленные в рамках предложенной модели, сравниваются с экспериментальными данными и результатами других расчетов.

1. В последние годы ведутся интенсивные исследования электронной структуры атомных кластеров [1-5]. Расчеты "ab initio" подобных объектов представляют собой трудноразрешимую задачу даже для нескольких атомов [6] из-за большого числа степеней свободы в системе. С успехом применяемая модель "желе", согласно которой кластер представляется в виде двух квазинезависимых подсистем – делокализованных валентных электронов и ионного остова, положительный заряд которого распределен по всему объему, дала возможность существенно упростить задачу расчета структуры кластеров и их динамических характеристик [2,3,5-11]. Оказалось, что результаты вычислений зависят от выбранного распределения заряда остова и геометрических параметров. Первые расчеты, позволившие объяснить образование оболочечной структуры в кластерах из атомов щелочных металлов [1-5], были сделаны в предположении, что заряд кора распределен равномерно в сферически-симметричном кластере, а его радиус определяется из межатомного расстояния в твердом теле – модель "bulk material" (BM). В дальнейшем были попытки "оптимизировать" распределение положительного "желе", варьируя геометрические параметры [7,9-11], но недостатком этих расчетов является зависимость от выбора параметров, по которым производилась оптимизация.

Цель данной работы – найти оптимальное распределение положительного заряда кора  $\rho(r)$ , соответствующее абсолютному минимуму полной энергии системы. Предлагается беспараметрическая оптимизированная "желе"-модель (Optimized Jellium Model - OJM), основанная на самосогласованном решении задачи многих тел совместно для делокализованных электронов и положительного остова. С одной стороны, многоэлектронная волновая функция и энергия являются функционалами плотности распределения заряда кора  $\rho(r)$ , а с другой стороны,  $\rho(r)$  есть функционал электронной плотности из-за кулоновского взаимодействия между электронами и положительным фоном. Нелинейное динамическое взаимодействие электронов с частицами кластерного остова подобно

поляронным эффектам в твердом теле [12], где подобная ситуация возникает в системе с одним электроном. В случае металлических кластеров мы имеем дело с многоэлектронной системой, и, таким образом, необходимо решить две самосогласованные задачи одновременно: расчет многоэлектронной волновой функции во внешнем поле и расчет самого внешнего поля, создаваемого положительным фоном с неизвестным заранее распределением  $\rho(\mathbf{r})$ .

Предлагаемый метод решения основан на двойной вариационной процедуре, в результате которой получено условие абсолютного минимума полной энергии системы, при котором, как будет показано ниже, плотность неоднородного заряда ОЖМ кора точно равна электронной плотности по всему объему кластера. Это условие приводит к нелинейному уравнению для многоэлектронной волновой функции или – в одночастичном приближении – к системе уравнений Хартри – Фока. Таким образом, электронные волновые функции и энергии, а также оптимальная функция распределения  $\rho(\mathbf{r})$  заряда ОЖМ "желе" получаются путем численного решения системы связанных нелинейных интегро-дифференциальных уравнений. Вычисленные полные энергии являются абсолютными минимумами среди всевозможных функций распределения плотности остова и геометрических параметров кластеров с различным числом атомов.

В статье используется атомная система единиц:  $\hbar = |e| = m_e = 1$ .

2. Полная энергия кластера, согласно модели "желе",  $E_{tot}$  складывается из полной энергии системы делокализованных электронов, движущихся в поле остова  $U(\mathbf{r})$ , и потенциальной кулоновской энергии распределенного положительного заряда кора.

Полная энергия системы электронов в основном состоянии равна  $E_{el} = \langle \Psi^* | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle$ , где  $\Psi$  – полная волновая функция электронной системы, удовлетворяющая принципу Паули и нормированная на единицу.

Гамильтониан системы электронов в поле  $U(\mathbf{r})$ :

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \left( -\frac{\Delta_i}{2} - U(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1)$$

Потенциал  $U(\mathbf{r})$ , создаваемый распределенным положительным зарядом остова с плотностью  $\rho(\mathbf{r})$ , удовлетворяет уравнению Пуассона, и, следовательно, потенциальная энергия положительного остова может быть выражена через  $U(\mathbf{r})$ :

$$E_{cor} = -\frac{1}{8\pi} \int U(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2)$$

Для электронейтрального кластера, состоящего из  $N$  одновалентных атомов щелочного металла

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\frac{1}{4\pi} \int \Delta U(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N.$$

Условие минимума свободной энергии системы  $F$  в равновесном состоянии при нулевой температуре эквивалентно требованию минимума полной энергии кластера  $E_{tot}$ , что для электронейтрального кластера сводится к определению

условий стационарности функционала

$$G\{\Psi, U\} = \langle \Psi^* | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \epsilon \langle \Psi^* | \Psi \rangle - \lambda \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

относительно малых вариаций  $\delta\Psi^*(\mathbf{r})$  и  $\delta\rho(\mathbf{r})$ , где  $\epsilon$  и  $\lambda$  – произвольные множители Лагранжа. Последние два слагаемых в (3) связаны с нормировкой  $\Psi$  и с сохранением полного заряда остова. Следует отметить, что условие, фиксирующее полный заряд кора, может быть опущено в функционале (3), поскольку мы вычисляем абсолютный минимум полной кластерной энергии для произвольных распределений заряда кора. Как можно увидеть ниже, абсолютный минимум энергии достигается только для электронейтральных кластеров, когда заряд кора равен полному числу делокализованных электронов.

Итак, требуется найти решение системы вариационных уравнений

$$\frac{\delta G\{\Psi^*, U\}}{\delta\Psi^*} = 0; \quad \frac{\delta G\{\Psi^*, U\}}{\delta\rho(\mathbf{r})} = 0. \quad (4)$$

Первое из уравнений (4) приводит к обычному уравнению Шредингера для полной волновой функции  $\Psi(\mathbf{x})$  системы электронов  $\hat{H}_{el}\Psi(\mathbf{x}) = E_{el}\Psi(\mathbf{x})$ , где  $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N\}$  – совокупность координат всех  $N$  электронов,  $E_{el}$  – полная энергия электронной системы, идентичная множителю Лагранжа  $\epsilon$  в (3).

Второе уравнение в (4) связывает электронную плотность и плотность заряда "желе" в состоянии абсолютного минимума полной энергии

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}') \left( - \sum_i \int \frac{|\Psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) d\mathbf{r}' = 0, \quad (5)$$

что для произвольной вариации плотности положительного заряда кора выполняется при равенстве нулю выражения в скобках.

Таким образом, главный вывод состоит в том, что "оптимальная" плотность положительного фона равна полной электронной плотности в каждой точке объема кластера:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) |\Psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}. \quad (6)$$

Используя (6), можно записать уравнение Шредингера для полной волновой функции  $\Psi(\mathbf{x})$  с гамильтонианом  $\hat{H}_{el}$  (1):

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{ij} \int \frac{|\Psi(\mathbf{x}')|^2 d\mathbf{x}'}{|\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\mathbf{x}) = E_{el} \Psi(\mathbf{x}). \quad (7)$$

Второе слагаемое в (7) приводит к нелинейности уравнения для полной волновой функции, причем, что особенно важно, даже в случае системы из одного электрона в поле положительного заряда. В этом наблюдается различие ОЖМ с традиционной моделью "жесткого" остова.

3. В случае многоэлектронной системы точное решение уравнения (7) невозможно. В настоящей работе мы используем приближение Хартри-Фока [13], в рамках которого можно получить аналогичные уравнения для нормированных на единицу одноэлектронных волновых функций  $\Phi_i(\mathbf{r})$  с энергией  $\epsilon_i$ .

Для оптимизированного распределения плотности хартриевские члены прямого кулоновского взаимодействия полностью компенсируются членами, описывающими взаимодействие с положительным зарядом. При этом от взаимодействия с кором остается только слагаемое при  $i = j$ , соответствующее "самодействию" электрона, которое появляется из-за перераспределения плотности положительного заряда, и уравнения Хартри-Фока могут быть записаны в виде

$$-\frac{\Delta}{2}\Phi_i(x) - \sum_{j=1} \Phi_j(x) \int \Phi_j^*(x')\Phi_i(x') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx' = \epsilon_i \Phi_i(x), \quad (8)$$

где суммирование производится по всем  $j$  (включая  $j = i$ ),  $x = (r, \sigma)$ .

Таким образом, в приближении Хартри-Фока получается система уравнений для одночастичных волновых функций электронов, связанных нелокальным обменным взаимодействием, включая самодействие.

С учетом (6) можно получить также выражение для полной энергии кластера через одночастичные волновые функции  $\Phi_i(\mathbf{r})$ :

$$E_{tot}^{OJM} = \sum_i \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\langle ij \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| ji \right\rangle, \quad (9)$$

то есть  $E_{tot}$  включает в себя одночастичные энергии  $\epsilon_i$ , обменное взаимодействие (слагаемые с  $i \neq j$ ) и "самодействие" электронов ( $i = j$ ).

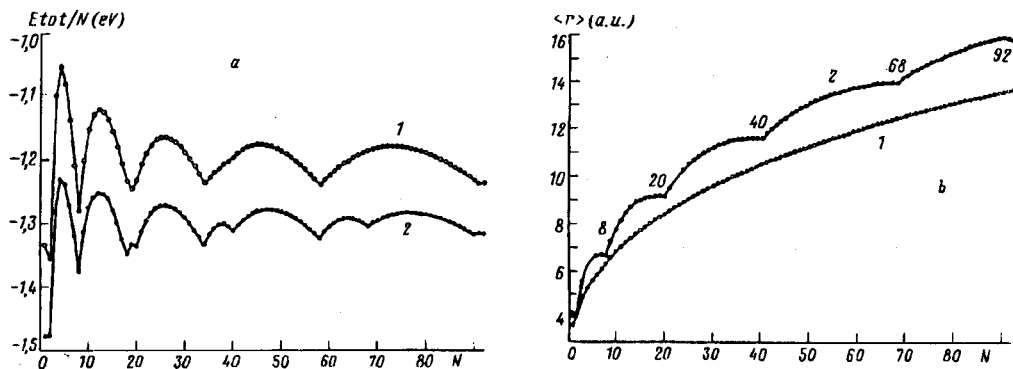


Рис.1. Зависимость полной энергии кластера на один атом  $E_{tot}/N$  (эВ) (а) и среднего радиуса  $\langle r \rangle$  (ат.ед.) (б) от числа атомов  $N$  в приближении Хартри-Фока: кривая 1 - для модели "bulk material" с размером элементарной ячейки  $r_s = 4$  ат.ед. (натрий), 2 - для ОЖМ модели

4. Система уравнений (8) была решена численно для металлических кластеров с "оптимальным" распределением плотности заряда фона  $\rho(\mathbf{r})$ , содержащих от 1 до 92 атомов. В результате была построена зависимость полной энергии на один атом, представленная на рис.1а. На графике отчетливо видны "магические" числа, соответствующие наиболее устойчивым конфигурациям кластеров с замкнутыми оболочками, причем в результате многоэлектронного "поляронного" эффекта "магические числа" значительно более ярко выражены, например, при  $N = 40$  ( $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6$ ) и  $N = 68$  ( $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18} 2d^{10}$ ). Разность полных энергий кластеров с ОЖМ остовом и с равномерным распределением фона в приближении [10]

$(E_{tot}^{OJM}(N) - E_{tot}^{BM}(N))/N$  остается приблизительно постоянной и составляет около 0,1 эВ/атом.

Характерный вид приобретает зависимость среднего радиуса  $\langle r \rangle = \sum \langle \Phi_i^* | r | \Phi_i \rangle$  от числа атомов  $N$  (рис.1б). В отличие от аналогичной зависимости для ВМ модели, на графике, соответствующем ОЖМ, есть точки локальных минимумов при  $N = 8, 20, 40, 58, 92$ , то есть для кластеров, сферическая симметрия которых подтверждена экспериментально и согласуется с расчетами в рамках сфероидальной модели Нильссона [5]. Это является результатом модуляции положительного "желе" электронной плотностью, в результате которой электронные конфигурации с замкнутыми оболочками формируют более компактную структуру. При этом средний радиус  $\langle r \rangle_{OJM}$ , сосчитанный для оптимального распределения  $\rho(r)$ , при всех  $N$  заметно превышает  $\langle r \rangle_{BM}$  для ВМ модели, что должно привести к существенному увеличению статической дипольной поляризуемости  $\alpha$  кластера при переходе к "оптимизированной" модели.

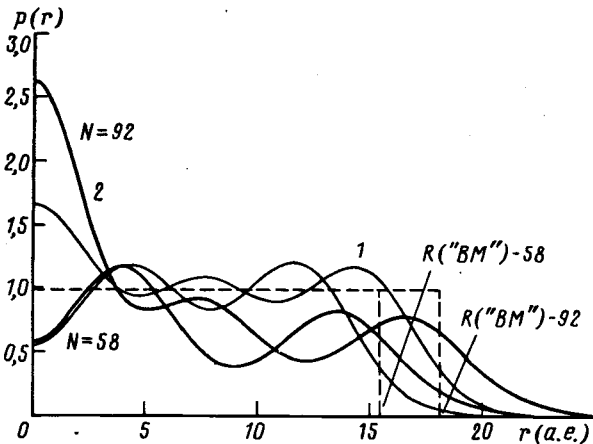


Рис.2. Распределение электронной плотности  $\rho(r)/\rho_0$  в объеме кластера при  $N=58$  и  $N=92$  в единицах плотности равномерно-распределенного заряда кора ВМ модели (пунктир): кривая 1 — ВМ модель,  $r_s = 4$  ат.ед. (натрий), 2 — ОЖМ модель

На рис.2 представлены графики электронной плотности  $\rho^e(r)$  для случаев ВМ и ОЖМ распределений плотности заряда кора. Поскольку в "самосогласованном" кластере выполняется условие локальной электронейтральности, впервые появляется возможность, оставаясь в рамках модели "желе", говорить о внутренней структуре ионного кора. Из графиков видно, что положительный заряд распределяется по объему неравномерно, образуя области максимумов и минимумов, соответствующих ионным координационным сферам.

Из рис.3а, где построены зависимости потенциалов ионизации  $IP(N)$ , рассчитанных в приближении Хартри-Фока для "желе" моделей с ВМ и "оптимальным" распределением плотности кора, видно, что экспериментальные значения  $IP$  кластеров из более тяжелых элементов ( $K_N$ ) лежат ближе к результатам ОЖМ расчетов, чем в случае более легких атомов ( $Na_N$ ). Вид зависимости  $IP(N)$  для каждой из моделей отражает переход от электронных конфигураций с незаполненными электронными оболочками к заполненным, соответствующим максимумам потенциалов ионизации, что согласуется с представлениями об оболочечной структуре [1,4].

При расчетах электронных конфигураций с полузаполненными оболочками в атомной физике широко применяется метод поляризованного спина.

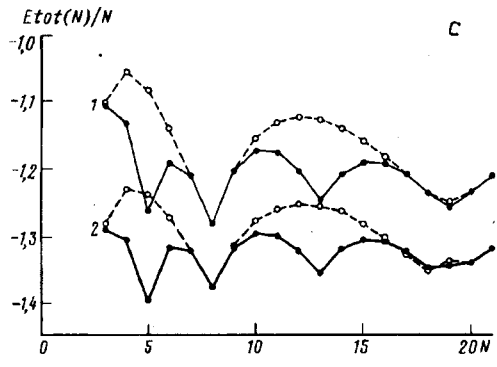
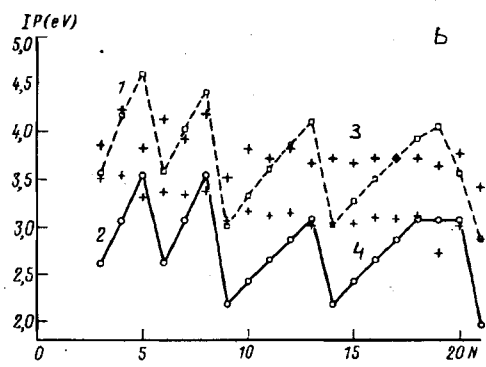
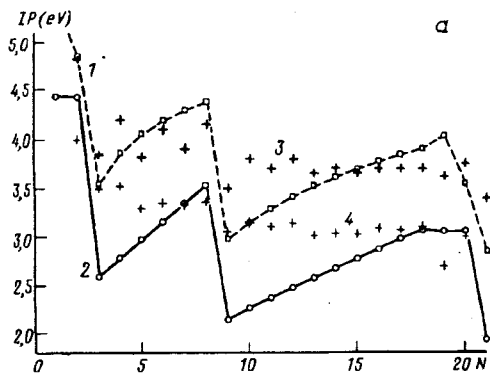


Рис.3. Зависимость потенциала ионизации  $IP$  (эВ) и полной энергии на один атом  $E_{tot}/N$  (эВ) металлического кластера от числа атомов в приближении ХФ:  $IP(N)$  – усредненный терм (а),  $IP(N)$  – спин-поляризованный вариант (б),  $E_{tot}(N)/N$  (штриховая линия – усредненный терм (с), сплошная линия – спин-поляризованный вариант); кривая 1 – ВМ модель,  $r_s = 4$  ат.ед. (натрий), 2 – ОJM модель, 3 –  $Na_N$  – эксперимент [4], 4 –  $K_N$  – эксперимент [4]

Каждую заполненную оболочку удобно разбить на две спиновые, характеризующиеся определенными направлениями проекций спинов входящих в нее электронов, которые можно рассматривать как замкнутые. Отсутствие обмена между электронами с разными направлениями спина приводит к уменьшению полной энергии системы. На рис.3б представлены потенциалы ионизации кластеров для ВМ и ОJM моделей, рассчитанные в приближении ХФ методом поляризованного спина. Отчетливо видны максимумы  $IP$  конфигураций с полузаполненными оболочками, соответствующие также минимумам полной энергии на рис.3с, где сплошными линиями построены зависимости  $E_{tot}(N)/N$ , соответствующую спин-поляризованному методу, а штриховыми – усредненным термам.

Изменение распределения  $\rho(r)$  существенно повлияло на оптические характеристики кластера. Так, статическая дипольная поляризуемость увеличивалась с 750 ат.ед. для ВМ модели [7,11] до 1090 для ОJM, при этом частота дипольного резонанса сместилась с 2,67 до 2,15 эВ, что, однако, по-прежнему отличается от экспериментальных значений ( $890 \pm 17$  ат.ед. и 2,5 эВ) [4], поскольку обе модели являются предельными случаями "жесткой" и бесконечно сжимаемой ионной "решетки" кластера.

Полученные результаты могут быть применены, помимо кластеров, к любым конечным многоэлектронным системам, в которых происходит взаимодействие с внешним положительным фоном.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (Грант R38000) и Гранта Госкомитета по Высшему образованию.

Один из авторов, Иванов В.К., благодарит участников семинара в Институте Нильса Бора (Дания) за полезные обсуждения.

- 
1. W.D.Knight, K.Clemenger, W.A. de Heer et al., Phys. Rev. Lett. **52**, 2141 (1984).
  2. W.Ekardt, Phys. Rev B**29**, 1558 (1984).
  3. W.Ekardt, Surf. Science **152**, 180 (1985).
  4. W.A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 612 (1993).
  5. M.Brack, Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993).
  6. V.Bonacic-Kontecy et al., Chem. Review **91**, 1035 (1991).
  7. G.Guet and W.R.Johnson, Phys. Rev. B**45**, 11283 (1992).
  8. M.Hansen and H.Nishioka, Z. Phys. D**28**, 73 (1993).
  9. M.Manninen, Phys. Rev. B**34**, 6886 (1986).
  10. V.K. Ivanov, A.N.Ipatov, V.A.Kharchenko, and M.L.Zhizhin, JETP Lett. **58**, 629 (1993).
  11. V.A.Kharchenko, V.K.Ivanov, A.N.Ipatov, and M.L.Zhizhin, Phys. Rev. A, 1994 (to be published).
  12. J.Appel, Polarons, Sol. St. Phys. **21**, (New York, 1981).
  13. Д.Хартри, Расчеты атомных структур, М.: ИЛ, 1960.