

КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СУПЕРОБОЛОЧЕК В ПРОСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРАХ

Г.В. Шпатаковская

Институт математического моделирования РАН
125047 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 августа 1999 г.

Квазиклассический метод расчета оболочечных эффектов, ранее использованный в атомной физике и физике плазмы, применяется к описанию электронных супероболочек в металлических кластерах. В сферической модели "желе" получено аналитическое выражение для осциллирующей части энергии связи электронов кластера как суммы вкладов от супероболочек с квантовыми числами $2n_r + l$, $3n_r + l$, $4n_r + l$, ... Это выражение записывается через классические характеристики движения электрона с энергией Ферми в самосогласованном потенциале. Условия появления новой супероболочки и ее относительный вклад исследуются как функции размера кластера и вида потенциала. Конкретные расчеты проведены для потенциала "прямоугольной ямы" конечной глубины.

PACS: 73.61.-г

1. В последние годы ведутся интенсивные экспериментальные и теоретические исследования электронной структуры атомных кластеров (см., например, обзоры [1,2]). Одной из характерных особенностей экспериментальных спектров масс кластеров (зависимости числа N -атомных кластеров от N) является наличие "магических" чисел: кластеров с такими числами заметно больше по сравнению с соседними. С увеличением числа N наблюдается уменьшение этого эффекта по амплитуде, затем снова увеличение и так далее, то есть имеют место осцилляции с биением. Известно, что подобные эффекты возникают при сложении двух и более колебаний. Целью данной работы является анализ этих колебаний в кластерах на основе квазиклассического расчета оболочечной части энергии связи электронов.

Теоретическое описание N -атомных кластеров проводилось, например, в работе [3] на основе самосогласованных расчетов методом функционала плотности в модели "желе". Одним из результатов этих расчетов было получение описанных выше характерных двух типов периодичности в зависимости осциллирующей части энергии электронов кластера δE_{sh} от N : колебания с небольшим периодом сопровождаются биениями, период которых на порядок больше. Аналогичные результаты получены и в работе [4] с использованием феноменологического потенциала Вудса-Саксона и в расчетах [5] для различных металлов с потенциалами, близкими к самосогласованному.

Для небольших кластеров интерпретация численных расчетов не представляет трудностей: немонотонная зависимость энергии электронной оболочки кластера от числа электронов связана с тем, что более устойчивыми являются кластеры с полностью заполненными l -оболочками. Однако для $N > 100$ эта закономерность сбивается.

Расчеты (см., например, [5]) показывают, что уровни энергии электронов $\epsilon(n_r, l)$ в кластере группируются в супероболочки: $\epsilon(n_r, l) \simeq \epsilon(n_r + 1, l - K)$ с псевдоквантовыми числами $Kn_r + l$, где n_r и l - радиальное и орбитальное квантовые числа, $K = 2, 3, 4, \dots$. При $K = 2$ псевдоквантовое число совпадает с главным квантовым

числом и характеризует расположение одноэлектронных уровней в малых кластерах с $N < 100$. С ростом N появляется супероболочка с $K = 3$, затем с $K = 4$ и так далее. Характерные осцилляции δE_{sh} с биениями по аналогии с теорией [6] подобных эффектов для сферической полости с бесконечными стенками связываются с интерференцией этих супероболочек [7,8]. Представляет интерес аналитически исследовать происхождение супероболочек и закономерности их появления для потенциала произвольного вида.

В настоящей работе показано, что эта задача может быть решена квазиклассическим способом выделения оболочечных эффектов, который ранее успешно применялся в физике атома [9, 10], и физике плазмы [11, 12], на основе модели Томаса–Ферми (ТФ). Последняя справедлива при условии малости параметра квазиклассичности, который для кластеров пропорционален $N^{-1/3}$. Хотя сам метод ТФ и традиционно используемые его варианты с квантовыми и обменными поправками (в применении к кластерам см. [13, 14]) дают лишь усредненные зависимости всех величин от числа частиц, его усовершенствованный вариант позволяет в квазиклассическом приближении учитывать оболочечную структуру электронного спектра в электронных системах. Усовершенствование основано на использовании условия квантования Бора–Зоммерфельда и на возможности аналитического суммирования по квантовым числам при условии малости параметра квазиклассичности.

2. Дальнейшее изложение базируется на выведенном в работе [9] выражении для поправки к томас-фермиевской энергии связи электронов через поправку к электронной плотности состояний $\delta n(\mathbf{r})$, которая за счет каких-либо эффектов (обменных, квантовых и т.д.) "выводит" за рамки модели ТФ:

$$\delta E = \int_{-\infty}^{\mu} d\mu' \int d\mathbf{r} \delta n(\mathbf{r}, \mu'). \quad (1)$$

Здесь μ – химический потенциал в модели ТФ, интегрирование по \mathbf{r} производится по всему объему, занимаемому системой, поправка к электронной плотности состояний $\delta n(\mathbf{r}, \mu')$ предполагается малой и рассчитывается на основе потенциала ТФ.

Нас интересует вклад оболочечной поправки к плотности состояний электронов $\delta n_{sh}(\mathbf{r}, \mu')$ или к числу состояний

$$\delta N_{sh}(\mu) = \int d\mathbf{r} \delta n_{sh}(\mathbf{r}, \mu) = N(\mu) - N_{TF}(\mu), \quad (2)$$

где для кластера с заполненными l -оболочками

$$N(\mu) = 2 \sum_{n_r, l} (2l + 1) \theta(\mu - \varepsilon_{n_r, l}), \quad (3)$$

а уровни энергии $\varepsilon_{n_r, l}$ определяются из условия квантования

$$S_{el} = \int dr p_{el}(r) = \pi \left(n_r + \frac{1}{2} \right). \quad (4)$$

Здесь $S_{el} \equiv S_{e\lambda}$ и $p_{el}(r) = \sqrt{2(\varepsilon - U(r)) - (l + 1/2)^2/r^2} \equiv \sqrt{p_e^2(r) - \lambda^2/r^2} \equiv p_{e\lambda}$ – соответственно классическое радиальное действие и импульс электрона с энергией

ϵ и орбитальным моментом l , область интегрирования в интеграле действия ограничена точками поворота. Несложные выкладки с использованием формулы Пуассона для замены сумм по квантовым числам n_r, l на интегралы и переход от интегрирования по n_r к интегрированию по энергии ϵ позволяют переписать выражение (3) в следующем виде:

$$N(\mu) = \frac{2}{\pi} \sum_{k,s=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^{k+s}}{k} \int_0^{\lambda_\mu} d\lambda \sin(2\pi k\nu_{\mu\lambda}) \cos(2\pi s\lambda). \quad (5)$$

Здесь введено обозначение $\nu_{\epsilon\lambda} = S_{\epsilon\lambda}/\pi$, величина λ_ϵ определяет границу фазовой области классически разрешенного движения электрона с энергией ϵ : $\nu_{\epsilon\lambda_\epsilon} = 0$. В выражении (5) член с $k = s = 0$ отвечает модели ТФ, соответственно сумма (5) без этого члена, согласно формуле (2) определяет искомую величину $\delta N_{sh}(\mu)$.

Отметим, что хотя использование именно потенциала ТФ является более последовательным в квазиклассическом приближении, соотношения (1)–(5) можно использовать для выделения оболочечных эффектов в любом потенциале, имитирующем самосогласованный, предполагая, что условия нормировки выполнены для члена с $k = s = 0$ в (5).

3. В интеграл от осциллирующей функции в (5) основной вклад дают точки стационарной фазы $\bar{\lambda}$, которые определяются из соотношения

$$-\left. \frac{\partial \nu_{\mu\lambda}}{\partial \lambda} \right|_{\bar{\lambda}} = \frac{s}{k}, \quad 0 \leq \lambda \leq \lambda_\mu. \quad (6)$$

Функция $\nu_{\mu\lambda}$ монотонно убывает, причем для всех конечных в нуле потенциалов $U(r)$ наклон соответствующей кривой при $\lambda = 0$ одинаков:

$$-\left. \frac{\partial \nu_{\mu\lambda}}{\partial \lambda} \right|_0 = -\frac{1}{2},$$

а максимальное значение производной достигается при $\lambda = \lambda_\mu$. Эта величина

$$\left. \frac{\partial \nu_{\mu\lambda}}{\partial \lambda} \right|_{\lambda_\mu} \equiv -\nu'_\mu$$

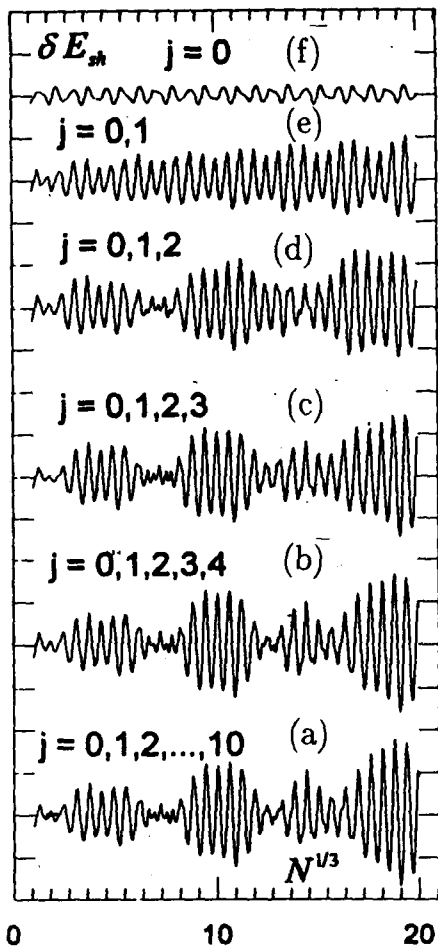
существенно зависит от вида потенциала. Для осциллятора $\nu'_\mu = 1/2$, для "прямоугольной ямы" $\nu'_\mu = 0$, для потенциала Вудса–Саксона значение ν'_μ меняется с ростом N , стремясь в пределе очень большого числа атомов к нулю.

Из сказанного выше следует, что соотношение (6) выделяет в сумме по k главные члены:

$$k = (2+j)s, \quad -\left. \frac{\partial \nu_{\mu\lambda}}{\partial \lambda} \right|_{\bar{\lambda}_j} = \frac{1}{2+j},$$

$$j = 0, 1, \dots, j_{max}, \quad j_{max} = \left[\frac{1}{\nu'_\mu} - 2 \right]. \quad (7)$$

Слагаемые с $k = 2s$ должны быть рассмотрены отдельно, так как в этом случае точка стационарной фазы совпадает с нижним пределом интегрирования. В результате



а - Оболочечная часть энергии связи электронов δE_{sh} как функция числа атомов в кластере N по формуле (9); б-е - анализ вкладов различных супероболочек. Единица измерения - энергия Ферми ϵ_F

получаем с учетом членов $\{k=0, s \neq 0\}$:

$$\delta N_{sh} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{(\pi s)^2} \left\{ \frac{\cos(2\pi s 2\nu_{\mu 0})}{\delta_{\mu}^{(0)}} - \lambda_{\mu} \left(2\nu'_{\mu} + \frac{1}{0.5 - \nu'_{\mu}} \right) \cos(2\pi s \lambda_{\mu}) - \sum_{j=1}^{j_{max}} \frac{4\sqrt{s} \cdot j \cdot (-1)^{j \cdot s}}{(\delta_{\mu}^{(j)})^{3/2} (2+j)^{5/2}} \cos \left[2\pi s \left((2+j)\nu_{\mu} \bar{\lambda}_j + \bar{\lambda}_j \right) - \frac{\pi}{4} \right] \right\}. \quad (8)$$

Здесь

$$\delta_{\mu}^{(j)} \equiv \frac{\partial^2 \nu_{\mu \lambda}}{\partial \lambda^2} \Big|_{\bar{\lambda}_j}.$$

Подстановка (8) в (1) и выделение главных по параметру квазиклассичности членов с помощью интегрирования по частям дает формулу для оболочечной поправки к энергии связи электронов кластера в квазиклассическом приближении:

$$\delta E_{sh} = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{(\pi s)^3} \left\{ \frac{\sin(2\pi s 2\nu_{\mu 0})}{\delta_{\mu}^{(0)} (\partial 2\nu_{\mu 0} / \partial \mu)} - \frac{\lambda_{\mu} (2\nu'_{\mu} + (1/0.5 - \nu'_{\mu})) \sin(2\pi s \lambda_{\mu})}{(\partial \lambda_{\mu} / \partial \mu)} \right\}.$$

$$- \left. \sum_{j=1}^{j_{max}} \frac{4\sqrt{s} \cdot j \cdot (-1)^{j-s} \sin \left[2\pi s \left((2+j)\nu_{\mu\bar{\lambda}_j} + \bar{\lambda}_j \right) - \pi/4 \right]}{(\delta_{\mu}^{(j)})^{3/2} (2+j)^{5/2} \partial \left((2+j)\nu_{\mu\bar{\lambda}_j} + \bar{\lambda}_j \right) / \partial \mu} \right\}. \quad (9)$$

Члены суммы по j в выражении (9) представляют собой вклады совокупности уровней - супероболочек, для которых квантуется соответствующее сочетание орбитального и радиального квантовых чисел: $n_j = (2+j)n_r + l$, причем существенным является квантование на энергии Ферми. Предложенный подход позволяет для любого вида потенциала определять период и амплитуду связанных с каждой супероболочкой осцилляций и оценивать их относительную роль в возникновении биений. Результаты такого анализа для потенциала "прямоугольной ямы"

$$U(r) = \begin{cases} -2\varepsilon_F, & r \leq R \\ 0, & r > R \end{cases}, \quad \mu = -\varepsilon_F,$$

приведены на рисунке. Отметим, что полная сумма по j в (9) для $N > 100$ очень хорошо согласуется с результатами точного расчета [5]. Из рисунка видно, что первый период биений ($N^{1/3} \leq 7$) определяется членами с $j = 0, 1, 2$. Для формирования второго периода ($N^{1/3} \leq 13$) необходим учет слагаемого с $j = 3$. Добавка члена с $j = 4$ достаточна для описания поведения δE_{sh} во всем рассматриваемом диапазоне. Это означает, что фактическое значение величины j_{max} меньше определенного по формуле (7) и отвечает реально заполненным состояниям, для которых

$$\nu_{\mu\bar{\lambda}_j} \geq \frac{1}{2}.$$

Согласно теории, развитой в [6] для сферической полости, супероболочкам с $K = 2, 3, 4$ ($j = 0, 1, 2$) отвечают классические "бильярдные" траектории электронов: линейная, проходящая через точку $r = 0$, "треугольная" и "квадратная". Полученные в наших расчетах супероболочки с числами $K = 5, 6$ связаны с правильными пятиугольниками и шестиугольниками [8].

-
1. W.A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 612 (1993).
 2. M.Brack, Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993).
 3. O.Genzen and M.Brack, Phys. Rev. Lett **67**, 3286 (1991).
 4. H.Nishioka, K.Hansen, and B.R.Mottelson, Phys. Rev. **B42**, 9377 (1990).
 5. K.Clemenger, Phys. Rev. **B44**, 12991 (1991).
 6. R.Balian and C.Bloch, Ann. Phys. **69**, 76 (1971).
 7. S.Bjørnholm, in *Nuclear Physics Concepts in Atomic Cluster Physics* Springer, 1992, p.26.
 8. E.Koch, Phys. Rev. **B58**, 2329 (1998).
 9. Д.А.Киржниц, Ю.Е.Лозовик, Г.В.Шпатаковская, УФН **111**, 3 (1975).
 10. B.G.Englert, *Semiclassical Theory of Atoms*, Lecture Notes in Physics, **300**, Springer, 1988.
 11. Г.В.Шпатаковская, ТВТ **23**, 42 (1985).
 12. E.A.Kuzmenkov and G.V.Shpatakovskaya, Int. J. Thermophys. **13**, 315 (1992).
 13. V.Kresin, Phys. Rev. **B38**, 3741 (1988).
 14. M.Membrado and A.F.Pacheco, Phys. Rev. **B41**, 5643 (1990).