

УДК 539.21

©1995

КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ ЭНЕРГИИ ПРИЛИПАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

В.В.Погосов, И.Т.Якубов

Институт высоких температур РАН, Москва
(Поступила в Редакцию 13 июля 1994 г.
В окончательной редакции 16 сентября 1994 г.)

В рамках статистического подхода теории функционала плотности теретически исследованы потенциалы ионизации и энергии прилипания электронов для больших металлических кластеров с учетом их самосжатия. Используется модель упругого стабильного желе. В приближении локальной плотности для энергии металла из условия механического равновесия системы получено аналитическое выражение для размерной поправки к химическому потенциалу электрона нейтральной сферической частицы. Сформулировано «сферическое» правило сумм, позволяющее контролировать точность вычисления размерной поправки к электростатическому потенциалу.

Одно из центральных мест в физике малых кластеров занимает проблема определения потенциала ионизации (IP) и энергии прилипания электронов (EA). Измерения IP и EA металлических кластеров демонстрируют их немонотонные зависимости от числа собственных атомов (или радиуса кластера) (см. недавний обзор [1]). Представляет интерес их асимптотическое поведение в пределе больших размеров.

Неоднократно эти зависимости рассчитывались методом функционала плотности [2-4] в модели нестабильного желе (более полные ссылки можно найти в обзорах [5,6]). В цитируемых работах теория строилась исключительно для жесткого кластера, плотность атомов в центре которого не отличается от плотности атомов в массивном образце, что соответствует абсолютно твердой системе. С другой стороны, эксперименты указывают на наличие размерной деформации нейтральных частиц (см. обсуждение в разделе 3.3 книги [7] и в разделе 1.6 обзора [5]).

По-видимому, впервые сжатие натриевых кластеров было рассчитано в [8], а медных — в [9] (см. также ссылки в [1,6]). Некоторые тензоэмиссионные эффекты в кластерах рассмотрены в [10-12].

Цель настоящей работы в получении аналитических выражений для вычислений IP и EA металлических кластеров с учетом их деформации. При описании сферического кластера используется последовательная процедура разложения исследуемых характеристик по степеням радиуса сжимаемого кластера в квазиклассическом пределе.

Для решения задачи нами выбрана модель стабильного желе [13] (ей подобна модель «идеально металла» [14]). В этой модели энергия определяется средним расстоянием между электронами r_s и валентностью z . Модель очень проста в употреблении и уже неоднократно апробирована при расчете поверхностной энергии, работы выхода электрона и позитронов, энергии образования вакансии [13-17].

1. Иллюстрация деформации кластера

Эффект самосжатия может быть проиллюстрирован следующей схемой. Представим себе массивный образец, в центре которого мысленно вырежем сферу радиусом R_0 , которая содержит N атомов. В результате реального перемещения этой сферы в вакуум ее объем уменьшится при соблюдении условия $N = \text{const}$. Обозначим радиус сжатого кластера R . Для наглядности будем говорить о деформации ионного фона концентрации $\bar{\rho}_0$, соответствующего массивному образцу

$$\frac{4}{3}\pi R_0^3 \bar{\rho}_0 = N = \frac{4}{3}\pi R^3 \bar{\rho}. \quad (1)$$

Сделаем предположение об однородной деформации кластера

$$\bar{\rho} = \bar{\rho}_0 + \bar{\rho}_1/R + \dots \quad (2)$$

Тогда равенство (1) можно переписать в виде

$$R_0^3 \bar{\rho}_0 = \pi R^3 (\bar{\rho}_0 + \bar{\rho}_1/R). \quad (3)$$

Полагая, что $R = R_0 - \Delta R$, из (3) при больших R , когда $\Delta R/R \ll 1$, следует

$$\Delta R = \frac{1}{3} \bar{\rho}_1 / \bar{\rho}_0 + O(1/R). \quad (4)$$

Самосжатие обусловлено наличием кривизны поверхности, которая создает избыточное (по сравнению с плоским случаем) давление, равное $2\sigma/R$, где σ — удельная поверхностная энергия.

2. Общие соотношения

В рамках теории функционала плотности мы исследуем влияние самосжатия кластера на потенциал ионизации IP и энергию прилипания EA. Следуя общепринятому определению, имеем

$$IP = E_{N-1} - E_N, \quad EA = E_N - E_{N+1}, \quad (5)$$

где E_N — энергия нейтрального кластера, содержащего N электронов.

Представим энергию заряженного кластера с z -избыточными ($z > 0$) или недостающими ($z < 0$) электронами в виде функционального ряда Тейлора ($|z| \ll N$)

$$E_{N+z}[n(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})] = E_N[n(\mathbf{r})] + \int \frac{\delta E_{N+z}}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_N \delta n(\mathbf{r}) d^3 r + \\ + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{N+z}}{\delta n(\mathbf{r}_1) \delta n(\mathbf{r}_2)} \Big|_N \delta n(\mathbf{r}_1) \delta n(\mathbf{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 + \dots \quad (6)$$

Из физических соображений ясно, что избыточный заряд равномерно локализован вблизи поверхности. Для оценки выберем $\delta n(\mathbf{r})$ в виде

$$\delta n(\mathbf{r}) = \{0, 0 < r < R - a, n_z, R - a < r < R, 0, r > R\}, \quad (7)$$

где a — ширина слоя вблизи поверхности, в котором распределен избыточный заряд. Тогда из (7) и условия нормировки (здесь и далее атомные единицы Хартри, $e^2 = m = \hbar = 1$)

$$\int \delta n(\mathbf{r}) d^3 r = z \quad (8)$$

следует, что

$$n_z = z/[V(-3y + 3y^2 - y^3)],$$

где $V = 4\pi R^3/3$, $y = a/R$. Из структуры второго интеграла в правой части (6) видно, что главный вклад дает электростатическая компонента

$$\int \frac{\delta n(\mathbf{r}_1)\delta n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2.$$

Подставляя (7), в результате интегрирования получим

$$z^2 \left(1 + \frac{1}{3}y\right) / 2R + \dots$$

Теперь (6) можно переписать в виде

$$E_{N+z} = E_N + z\mu(R) + z^2/2R + O(1/R^2), \quad (9)$$

где $\mu(R) = \mu_0 + \mu_1/R$ — электронный химический потенциал нейтрального кластера. Это означает, что первые размерные поправки к IP и EA принципиально не зависят от величины параметра a и результат свободен от ошибок вариационного метода

$$\text{IP} = -\mu_0 - \frac{\mu_1}{R} + \frac{1}{2R} + O\left(\frac{1}{R^2}\right),$$

$$\text{EA} = -\mu_0 - \frac{\mu_1}{R} - \frac{1}{2R} + O\left(\frac{1}{R^2}\right). \quad (10)$$

Поправка $1/2R$ происходит из эффективного «самодействия» избыточного (недостающего) единичного заряда, μ_1/R — размерная поправка к химическому потенциалу нейтрального кластера. Заметим, что величина $1/2R$ имеет тот же смысл, что и энергия заряженного сферического конденсатора $(ze)^2/2C$ в пределе $z = \pm 1$, C — емкость шара, величина μ_1 содержит вклады от кинетической, обменно-корреляционной энергии вырожденной электронной жидкости и дополнительное слагаемое от электростатического поверхностного барьера.

В модели стабильного желе мы имеем функционал электронной плотности $n(\mathbf{r})$

$$\Omega_V[n] = G[n] - \mu \int d^3r n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \varphi(\mathbf{r}) [n(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}) - \Delta \varepsilon \int d^3r \rho(\mathbf{r}) + \langle \delta V \rangle_{\text{WS}} \int d^3r \theta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) [n(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})], \quad (11)$$

где $G[n]$ — универсальный функционал энергии неоднородного электронного газа. Последние два члена в (11) учитывают структуру ионной подсистемы [13]. В этой модели

$$\langle \delta V \rangle_{\text{WS}} = \bar{n} \frac{\partial \Delta \bar{\varepsilon}}{\partial n}, \quad (12)$$

где

$$\Delta \bar{\varepsilon}(\bar{n}) = \bar{\varepsilon}_M(\bar{n}) + w_R(\bar{n}, r_c), \quad \varepsilon_M = -\frac{9}{10} \frac{Z^{2/3}}{r_s}, \quad w_R = 2\pi \bar{n} r_c^2 \quad (13)$$

и энергия $\bar{\varepsilon}$, приходящаяся на один электрон однородного металла, равна $\bar{\varepsilon}_j(\bar{n}) + \Delta \bar{\varepsilon}(\bar{n})$, где $\bar{n} = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$.

Используются псевдопотенциальные представления от электрон-ионном взаимодействии в $\langle \delta v \rangle_{\text{WS}}$ ($\langle \delta v \rangle_{\text{WS}}$ — усредненная по ячейке Вигнера-Зейтца разница между псевдопотенциалом иона и электростатическим потенциалом однородного положительно заряженного фона), ε_j — содержит кинетическую и обменно-корреляционную энергии ($\varepsilon_j = t + \varepsilon_{\text{ex}} + \varepsilon_c$), ε_M — энергия (Маделунга) точечных ионов с валентностью Z , погруженных в однородный отрицательно заряженный фон, w_R — псевдопотенциальный вклад (Ашкрофта).

Когда электронный профиль $n(r)$ является равновесным, функционал $\Omega_V[n]$ имеет минимум и равен большому термодинамическому потенциалу Гиббса $\Omega = -PV$, где P — давление в системе. Таким образом, равновесное распределение $n(r)$ удовлетворяет уравнению Эйлера

$$\mu = \frac{\delta G[n]}{\delta n(r)} + \varphi(r) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(r - R), \quad (14)$$

а электростатический потенциал — уравнение Пуассона

$$\Delta \varphi(r) = -4\pi [n(r) - \rho(r)], \quad (15)$$

с граничным условием $\varphi(r \rightarrow \infty) = 0$, так как частица находится в вакууме, где нет посторонних зарядов. Распределение положительного заряда задается в упрощенном виде

$$\rho(r) = n\theta(r - R), \quad (16)$$

где $\theta(r - R) = 1$; $r \leq R$; 0 , $r > R$.

Следующее приближение, которое мы используем для удобства, — градиентное разложение кинетической энергии электронов в приближении локальной плотности, так называемое TEDCW-2 приближение

$$G[n] = f d^3 r [g(n(\mathbf{r})) + g_2(n(\mathbf{r})) |\nabla n(\mathbf{r})|^2], \quad (17)$$

где g — объемная плотность энергии квазиоднородной электронной жидкости концентрации $n(\mathbf{r})$, $g = g(n(\mathbf{r})) = \varepsilon_j(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})$, $g_2 = 1/(72n(\mathbf{r}))$.

Мы полагаем, что имеют место разложения, аналогичные (2),

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= n_0(\mathbf{r}) + n_1(\mathbf{r})/R + \dots, \\ \varphi(\mathbf{r}) &= \varphi_0(\mathbf{r}) + \varphi_1(\mathbf{r})/R + \dots, \\ \sigma &= \sigma_0 + \sigma_1/R + \dots, \\ \mu &= \mu_0 + \mu_1/R + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

Значения $n_0(r)$, $n_1(r)$, $\rho_0(r)$, $\rho_1(r)$, $\varphi_0(r)$, $\varphi_1(r)$, μ в центре сферы ($r = 0$) обозначим чертой сверху. В силу условия локальной электронейтральности имеем

$$\bar{n}_0 = \bar{\rho}_0, \quad \bar{n}_1 = \bar{\rho}_1. \quad (19)$$

В данной модели невозможно учесть поверхностную релаксацию, мы предполагаем, что желе деформируется однородно

$$\rho_1(r) = \bar{n}_1 \theta(r - R) \quad (20)$$

($n_1(r)$ от этого предположения свободно). Поверхностную энергию кривой поверхности определим из (11)

$$\begin{aligned} \sigma 4\pi R^2 &= \Omega_V[n(r)] - \Omega_V[\bar{n}\theta(r - R_0)] = \int d^3 r [g + g_2 |\nabla n|^2 + \\ &+ \frac{1}{2} \varphi(n(r) - n\theta(r - R)) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} n(r) \theta(r - R)] - \int d^3 r [\bar{g}_0 + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \bar{n}_0] \theta(r - R_0), \end{aligned} \quad (21)$$

где $\bar{g} \equiv \bar{g}(n) = \bar{\varepsilon}_j \bar{n}$, а связь R_0 и R определяется (4).

Рассмотрим плоский и сферические случаи в (14), (15) и (21). Для этого проведем разложение по степеням $1/R$ в этих уравнениях с учетом (18), а также учтем, что в сферическом случае

$$\Delta = \frac{d^2}{d^2 r} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}, \quad (22)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{R} - \frac{r - R}{R^2} + \dots \quad (23)$$

Приведем замену переменных $r \Rightarrow x = r - R$ в (14), (15), (21)–(23). В дальнейшем штрихом будем обозначать производную по x .

Мы также разложим в ряд по $1/R$ давление в центре сферы

$$P(\bar{n}, \bar{\rho}) = P_0(\bar{n}_0, \bar{\rho}_0) + P_1(\bar{n}_0, \bar{\rho}_0)/R + \dots \quad (24)$$

а) *Плоский предел.* Поскольку сфера находится в вакууме, давление в ее центре в пределе $R \Rightarrow \infty$ равно нулю

$$P_0 = 0. \quad (25)$$

Используя общепринятое определение $P = -(\partial E / \partial V)_N$, запишем

$$P = -\bar{n}^2 \frac{\partial(\bar{\varepsilon}_j + \Delta\varepsilon)}{\partial \bar{n}}. \quad (26)$$

В соответствии с (12), (13) и (25) из определения (26) для плоской поверхности следуют соотношения

$$\frac{d\bar{\varepsilon}_{j0}}{d\bar{n}_0} = -\frac{\partial \Delta \bar{\varepsilon}}{\partial \bar{n}_0}, \quad (27)$$

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} = -\bar{n}_0 \frac{d\bar{\varepsilon}_{j0}}{d\bar{n}_0}. \quad (28)$$

Из уравнения (27) находится равновесное значение $r_c(\bar{n}_0)$.

Запишем необходимые уравнения для плоского случая ($R \Rightarrow \infty$)

$$\mu_0 = \varphi_0 + \frac{dg_0}{dn_0} - \frac{dg_{20}}{dn_0} (n'_0)^2 - 2g_{20}n''_0 + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} \theta(-x), \quad (29)$$

$$\varphi''_0 = -4\pi [n_0 - \bar{n}_0 \theta(-x)], \quad \varphi'_0(\infty) = 0, \quad \varphi_0(\infty) = 0, \quad (30)$$

$$\sigma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[g_0 + g_{20} (n'_0)^2 + \frac{1}{2} \varphi_0 [n_0 - \bar{n}_0 \theta(-x)] + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} n_0 \theta(-x) - \right. \\ \left. - (\bar{g}_0 + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} \bar{n}_0) \theta(-x) \right], \quad (31)$$

где $g_0 \equiv g(n_0(x))$, $n_0 \equiv n_0(x)$, $\bar{g}_0 \equiv g(\bar{n}_0)$. Выделяя стабилизационную добавку, удельную поверхностную энергию в [13] принято определять как

$$\sigma_0 = \sigma_{j0} + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} \int_{-\infty}^0 dx [n_0 - \bar{n}_0]. \quad (32)$$

Умножим (29) на $n'_0(x)$, а результат представим в виде

$$\frac{d}{dx} \left[g_0 - g_{20} (n'_0)^2 + \varphi_0 n_0 + \frac{1}{8\pi} (\varphi'_0)^2 - \mu_0 n_0 \right] - \varphi'_0 \bar{n}_0 \theta(-x) + \\ + \langle \delta v \rangle_{\text{WS0}} n'_0 \theta(-x) = 0 = -\frac{dP_{\perp 0}(x)}{dx}. \quad (33)$$

Это выражение отражает условие баланса сил в неоднородной системе, где $P_{\perp 0}(x)$ — нормальная компонента давления для плоского случая в модели стабильного желе.

Проинтегрируем (33) в пределах $-\infty, \infty$ (см. Приложение, а), а результат представим как среднее

$$\langle \mu_0 \rangle = \varphi_0(0) + \frac{\bar{g}_0}{n_0} - \langle \delta v \rangle_{\text{WSO}} \left[\frac{n_0(0)}{n_0} - 1 \right], \quad (34)$$

где $\varphi_0(0)$ и $n_0(0)$ — значения на поверхности ($x = 0$). Поскольку работа выхода электронов определяется как

$$W = -\mu_0, \quad (35)$$

выражение (34) совпадает с выражением (35) из работы [13]. Проинтегрируем (33) в пределах $-\infty, x$, получим

$$g = \bar{g}_0 + \mu_0(n_0 - \bar{n}_0) - \varphi_0[n_0 - \bar{n}_0\theta(-x)] - \frac{1}{8\pi}(\varphi'_0)^2 - \langle \delta v \rangle_{\text{WSO}}[n_0\theta(-x) - \bar{n}_0] + g_{20}(n'_0)^2. \quad (36)$$

Полученное выражение позволит в дальнейшем записать правило сумм для σ_0 .

Используя условие $\mu_0(x) = \text{const}$, приравняем $\bar{\mu}_0$ и $\langle \mu_0 \rangle$. В результате имеем

$$\frac{d\bar{g}_0}{d\bar{n}_0} + \bar{\varphi}_0 + \langle \delta v \rangle_{\text{WSO}} = \frac{\bar{g}_0}{n_0} + \varphi_0(0) - \langle \delta v \rangle_{\text{WSO}} \left[\frac{n_0(0)}{\bar{n}_0} - 1 \right]. \quad (37)$$

Это уравнение является следствием условия $P_{10}(x) = 0$. Уравнение (37) с учетом (28) может быть записано

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WSO}} \left[\frac{n_0(0)}{n_0} - 1 \right] = \varphi_0(0) - \bar{\varphi}_0. \quad (38)$$

Используя (27), уравнение (38) удобно переписать в виде

$$[\bar{n}_0 - n_0(0)] \frac{d\varepsilon_{j0}}{d\bar{n}_0} = \varphi_0(0) - \bar{\varphi}_0. \quad (39)$$

Выражение (39) носит название теоремы «объем—поверхность» [16]. В формулировке (38) эта теорема имеет простой физический смысл: разности электростатического и стабилизационного потенциалов между объемом и поверхностью уравнивают друг друга.

Для вычисления σ_0 подставим (36) в (31). Учитывая условия нормировки, мы получим после некоторых преобразований

$$\sigma_0 = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[g_{20}(n'_0)^2 - \frac{1}{8\pi}(\varphi'_0)^2 \right]. \quad (40)$$

Таким образом, правило сумм (40) справедливо для стабильного жезла, так же как и для двухкомпонентной и однокомпонентной моделей

[18,19], и может быть использовано для контроля точности прямых вычислений σ_0 по формуле (32). Выражение (40) может быть переписано в терминах давления

$$\sigma_0 = - \int_{-\infty}^{\infty} dx [P_{\perp 0}(x) - P_{\parallel 0}(x)], \quad (41)$$

где $P_{\perp 0}(x)$ определяется уравнением (33) и в плоском случае равно нулю. Тангенциальная компонента давления определяет поверхностное натяжение. В этом виде определение σ_0 является самым общим и не зависит от приближений в $\hat{G}[n]$.

б) *Первая размерная поправка к химическому потенциалу нейтрального кластера.* В соответствии с (24) давление в центре кластера можно представить в виде разложения в ряд Тейлора. С другой стороны, это давление равно $2\sigma_0/R$ [18]

$$P(\bar{n}, \bar{\rho}) = P_0(\bar{n}_0, \bar{\rho}_0) + \left. \frac{\partial P}{\partial n} \right|_0 \frac{\bar{n}_1}{R} + \left. \frac{\partial P}{\partial \bar{\rho}} \right|_0 \frac{\bar{\rho}_1}{R} + \dots = \frac{2\sigma_0}{R} + \dots \quad (42)$$

Учитывая (25), мы можем использовать уравнение (42) для нахождения \bar{n}_1

$$\bar{n}_1 = 2\bar{n}_0\sigma_0\kappa, \quad (43)$$

где κ — коэффициент сжимаемости

$$x = \left(\bar{n}_0^2 \frac{d^2(\bar{g}_0 + \Delta\bar{\epsilon}_0\bar{n}_0)}{d\bar{n}_0^2} \right)^{-1}. \quad (44)$$

В соответствии с (2), (19), (43) можно получить выражение для простой оценки относительного изменения среднего межэлектронного расстояния в кластере $r_s = \left(\frac{4}{3}\pi\bar{n}\right)^{-1/3}$ в зависимости от его радиуса

$$r_s/r_{s0} = (1 + 2\sigma_0\kappa/R)^{-1/3}. \quad (45)$$

Напомним хорошо известный факт [20,21]: вблизи точки плавления произведение $\sigma_0\kappa$ примерно равно одной и той же величине для многих металлов. Для массивных Cu, Ni, Na величина $\sigma_0\kappa = 0.35, 0.39, 0.67a_0$ соответственно и зависимость (45) качественно согласуется с экспериментальной (см. рис. 68 в [7]) и с расчетами [8,9]. Приведенные соображения, конечно, предельно упрощены по сравнению со сложной картиной поверхностной релаксации, представленной в [22].

Запишем уравнения для μ_1, φ_1

$$\begin{aligned} \mu_1 = \varphi_1 + \frac{d^2g_0}{dn_0^2}n_1 - 2\frac{dg_{20}}{dn_0}(n'_0n'_1 + n''_0n_1) - \frac{d^2g_{20}}{dn_0^2}n_1(n'_0)^2 - \\ - 2g_{20}(n''_1 + 2n'_0) + \frac{\partial\langle\delta v\rangle_{ws0}}{\partial\bar{n}_0}\bar{n}_1\theta(-x), \end{aligned} \quad (46)$$

$$\varphi''_1 + 2\varphi'_0 = -4\pi[n_1(x) - \bar{n}_1\theta(-x)], \quad \varphi'_1(\infty) = 0, \varphi_1(\infty) = 0. \quad (47)$$

Рассмотрим уравнение (46) в пределе $x \rightarrow -\infty$

$$\bar{\mu}_1 = \bar{\varphi}_1 + \bar{n}_1 \left[\bar{n}_0 \frac{d^2(\bar{\varepsilon}_{j0} + \Delta\bar{\varepsilon}_0)}{d\bar{n}_0^2} + \frac{d\bar{\varepsilon}_{j0}}{d\bar{n}_0} \right], \quad (48)$$

или, учитывая (43) и (27), получим

$$\bar{\mu}_1 = \bar{\varphi}_1 + \frac{2\sigma_0}{\bar{n}_0} \left[1 + \frac{\frac{d\bar{\varepsilon}_{j0}}{d\bar{n}_0}}{\bar{n}_0 \frac{d^2(\bar{\varepsilon}_{j0} + \Delta\bar{\varepsilon}_0)}{d\bar{n}_0^2}} \right], \quad (49)$$

где второе слагаемое содержит только объемные величины для плоского случая, а $\bar{\varphi}_1$ определяется интегрированием уравнений (30), (47)

$$\bar{\varphi}_1 = -8\pi \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 [n_0(x) - \bar{n}_0 \theta(-x)] + 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} dx x [n_1(x) - \bar{n}_1 \theta(-x)]. \quad (50)$$

Умножим (46) на n'_0 и проинтегрируем в пределах $-\infty, \infty$. В результате интегрирования по частям градиентных членов, использования условия баланса сил $d\mu_0/dx = 0$, формулы (40) и интегрирования электростатических членов (см. Приложение, б) получим

$$\langle \mu_1 \rangle = \frac{2\sigma_0}{\bar{n}_0} + \frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_0} [\varphi_0(0) - \bar{\varphi}_0] + \varphi_1(0) - \frac{\langle \delta v \rangle_{WS0}}{d\bar{n}_0} \bar{n}_1 \left[\frac{n_0(0)}{\bar{n}_0} - 1 \right]. \quad (51)$$

Из равенства $\langle \mu_1 \rangle$ и $\bar{\mu}_1$ следует «сферическое» правило сумм

$$\frac{2\sigma_0}{\bar{n}_0} = \bar{\varphi}_1 - \varphi_1(0) + \bar{n}_1 \left[\frac{d^2 \bar{g}_0}{d\bar{n}_0^2} + \frac{d\langle \delta v \rangle_{WS0}}{d\bar{n}_0} \frac{n_0(0)}{\bar{n}_0} + [\bar{\varphi}_0 - \varphi_0(0)] \frac{1}{\bar{n}_0} \right]. \quad (52)$$

Для твердой системы $\bar{n}_1 = 0$ и теорема (52) имеет вид

$$2\sigma_0/\bar{n}_0 = \bar{\varphi}_1 - \varphi_1(0). \quad (53)$$

В этой модели

$$\langle \mu_1 \rangle = 2\sigma_0/\bar{n}_0 + \varphi_1(0) = \bar{\mu}_1 = \bar{\varphi}_1. \quad (54)$$

Для упругого стабильного желе с учетом (27), (28) и теоремы (39) правило сумм (52) имеет окончательный вид

$$\frac{2\sigma_0}{\bar{n}_0} = \bar{\varphi}_1 - \varphi_1(0) + \bar{n}_1 \left[\frac{d\bar{\varepsilon}_{j0}}{d\bar{n}_0} + \frac{d^2 \bar{\varepsilon}_{j0}}{d\bar{n}_0^2} (\bar{n}_0 - n_0(0)) \right]. \quad (55)$$

В таком же виде эта теорема получена нами из вириальной теоремы и теоремы Паули-Гелл-Мана-Феймана масштабным преобразованием, как это сделано в [17] для «твердой» вакансии и модели стабильного желе. Точное соотношение (55) может быть использовано в качестве контроля вычислений φ_1 .

Численная процедура, соответствующая данному подходу, в сферическом случае до сих пор не реализовалась не только для упругой, но и для жесткой системы. Все же для жесткой системы можно воспользоваться кон-шэмовскими вычислениями $\varphi_r(r, R)$. Для этого нужно рассчитать

$$\lim_{R \rightarrow \infty} [\varphi_r(0, R) - \bar{\varphi}_0] R = \bar{\varphi}_{1r}.$$

В принципе это можно сделать, воспользовавшись уже имеющимися расчетными данными, например из [4, 23, 24].

В заключение заметим, что результаты (39), (49), (51), (55) являются общими и не зависят от градиентного разложения, так как следуют из условия механического равновесия в системе. Выражения (49) и (51) могут быть использованы при расчетах в любой самосогласованной схеме, где находятся равновесные распределения $n(r, R)$ и $\varphi(r, R)$ при условии минимума полной энергии кластера. Это может быть и прямой вариационный метод на классе пробных функций, и решения уравнений Эйлера или Кона-Шэма. Степень самосогласования в каждой из этих версий определяется теоремами (39) и (55).

Приложению теории твердых и жидких металлических кластеров, испытывающих спонтанное сжатие, будет посвящена отдельная публикация.

Приложение

а) Преобразуем возникающий интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_0 n'_0. \quad (\text{П1})$$

Из уравнения Пуассона (30) следует, что

$$n'_0 = -\varphi_0''' / 4\pi - \bar{n}_0 \delta(-x), \quad (\text{П2})$$

где $\delta(-x)$ — дельта-функция, $\delta(-x) = -d\theta(-x)/dx$. Теперь

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_0 n'_0 = - \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\varphi_0 \varphi_0''' / 4\pi + \varphi_0 \bar{n}_0 \delta(-x) \right]. \quad (\text{П3})$$

Из простого соотношения

$$(\varphi \varphi'')' = \varphi \varphi''' + \varphi' \varphi'' = \varphi \varphi''' + ((\varphi')^2)'$$

Интеграл (П3) запишется в виде

$$- \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[(\varphi_0 \varphi_0''') / 4\pi - ((\varphi_0')^2)' / 8\pi + \varphi_0 \bar{n}_0 \delta(x) \right] = -\varphi_0(0) \bar{n}_0. \quad (\text{П4})$$

b) Вклад электростатических членов в (46) определяется интегралом

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx(\varphi_1 n'_0 - \varphi'_0 n_1). \quad (\text{П5})$$

При использовании (П2) и

$$n_1 = -\varphi_1''/4\pi - \varphi_0'/2\pi = \bar{n}_1\theta(-x), \quad (\text{П6})$$

из уравнения (47) интегрирование в (П5) при соблюдении граничных условий в (47) дает (51).

Список литературы

- [1] de Heer W.A. Rev. Mod. Phys. **65**, 3, 611 (1993).
- [2] Iakubov I.T., Khrapak A.G., Podlybny L.I., Pogosov V.V. Solid State Commun. **53**, 4, 427 (1985); Pogosov V.V. ФТТ **30**, 8, 2534 (1988); Solid State Commun. **75**, 5, 469 (1990).
- [3] Perdew J.P. Condensed Matter Theory/Ed. J. Keller. N.Y. (1989), V. 4, P. 149-162; Engel E., Perdew J.P. Phys. Rev. **B43**, 2, 1331 (1991).
- [4] Rubio A., Balbas L.C., Alonso J.A. Physica **B167**, 19 (1990); Membrado M., Pacheco A.F., Sanudo J. Phys. Rev. **B41**, 9, 5643 (1990); Seidl M., Meiwes-Broer K.H., Brack M. J. Chem Phys. **95**, 2, 1295 (1991); Seidl M., Spina M.E., Brack M. Z.Phys. **D19**, 101 (1991); Makov G., Nitzan A. Phys. Rev. **B47**, 4, 2301 (1993).
- [5] Нагаев Э.Л. УФН **162**, 9, 49 (1992).
- [6] Brack M. Rev. Mod. Phys. **65**, 3, 677 (1993).
- [7] Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М. (1986), 367 с.
- [8] Martins J.L., Car R., Buttet J. Surf. Sci. **106**, 265 (1981).
- [9] Jiang P., Jona F., Marcus P.M. Phys. Rev. **B36**, 12, 6336 (1987).
- [10] Григорьева Л.К., Лидоренко Н.С., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. ФТТ **29**, 5, 1517 (1987).
- [11] Ekardt W., Penzar Z. Phys. Rev., **B38**, 6, 4273 (1988).
- [12] Pogosov V.V. Solid State Commun. **81**, 1, 129 (1992).
- [13] Perdew J.P., Tran H.Q., Smith E.D. Phys. Rev. **B42**, 18, 11627 (1990).
- [14] Shore H.B., Rose J.H. Phys. Rev. Lett. **66**, 19, 2519 (1991); Rose J.H., Shore H.B. Phys. Rev. **B43**, 14, 11605 (1991); Ainsworth T.L., Krotschek E. Phys. Rev. **B45**, 15, 8779 (1992).
- [15] Fiolhais C., Perdew J.P. Phys. Rev. **B45**, 11, 6207 (1992); Kiejna A. Phys. Rev. **B47**, 12, 7361 (1993); Surface Sci. **287/288**, 618 (1993); Iakubov I.T., Pogosov V.V. Positron Annihilation/Ed. C.Y. Cao, Y.J. He. Material Science Forum, in press.
- [16] Kiejna H.B., Ziesche P., Kashner R. Phys. Rev. **B48**, 7, 4811 (1993).
- [17] Ziesche P., Perdew J.P., Fiolhais C. Phys. Rev. **B49**, 8, 7916 (1994).
- [18] Iakubov I.T., Khrapak A.G., Pogosov V.V., Trigger S.A. Solid State Commun. **60**, 4, 377 (1986); Погосов В.В. ФТТ **35**, 4, 1010 (1993); Solid State Commun. **89**, 12, 1017 (1994).
- [19] Evans R., Sluckin T.J. J. Phys. **C13**, L77 (1980).
- [20] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей: Собр. избр. тр. М.-Л. (1959), Т. 3, 460 с.
- [21] Alonso J.A., March N.M. Surf. Sci., **160**, 509 (1985).
- [22] Горчаков В.И., Нагаев Э.Л. ФТТ, **30**, 4, 1068 (1988).
- [23] Ekardt W. Phys. Rev. **B29**, 4, 1558 (1984).
- [24] Utreras-Diaz C.A., Shore H.B. Phys. Rev. **B40**, 15, 10345 (1989).