

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ МАЛЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

© Л.И.Куркина, О.В.Фарберович

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 23 августа 1995 г.)

В окончательной редакции 22 ноября 1995 г.)

В рамках теории функционала локальной плотности и сферической модели «желе» рассчитан химический потенциал малых кластеров простых металлов в температурном интервале 0–300 К.

Многие свойства металлов (электро- и теплопроводность, теплоемкость, магнитная восприимчивость и др.) определяются поведением электронов, имеющих энергию, близкую к химическому потенциалу системы. В металлических кластерах, содержащих небольшое число атомов, энергетический спектр электронов дискретен, и с определенным положением химического потенциала возникают проблемы. Обычно по аналогии с массивными металлами в качестве химического потенциала (или уровня Ферми) кластера рассматривают верхний заполненный энергетический уровень $[1-4]$. Однако в отличие от массивного металла между верхним заполненным и нижним пустым энергетическими уровнями кластера имеется энергетическая щель, которая определяет его «полупроводниковые» свойства $[1]$. А в полупроводниках, как известно, химический потенциал лежит в запрещенной зоне. Целью данной работы было нахождение положения химического потенциала в малых металлических кластерах при различных температурах. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности и сферической модели «желе» в температурном интервале от 0 до 300 К.

1. Метод и модель

Согласно зависящей от температуры теории функционала плотности $[5,6]$, для неоднородного электронного газа во внешнем поле $v(\mathbf{r})$ при фиксированной температуре существует функционал от электронной плотности $F[n(\mathbf{r})]$, не зависящий от $v(\mathbf{r})$, такой, что функционал

$$\Omega \equiv \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]$$

достигает абсолютного минимума, когда $n(\mathbf{r})$ есть правильная равновесная плотность, отвечающая потенциалу $v(\mathbf{r})$. Значение Ω в минимуме равно термодинамическому потенциалу. Функционал $F[n(\mathbf{r})]$ может быть представлен в виде [6]

$$F[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + F_{xc}[n(\mathbf{r})] + G[n(\mathbf{r})].$$

Здесь первое слагаемое — кулоновская энергия системы электронов, $F_{xc}[n(\mathbf{r})]$ — обменно-корреляционная энергия, $G[n(\mathbf{r})]$ — свободная энергия Гельмгольца невзаимодействующих электронов с плотностью $n(\mathbf{r})$.

Минимизация Ω приводит к набору самосогласованных уравнений (используется атомная система единиц $e = \hbar = m = 1$)

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{эф}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 f(E_i - \mu), \quad (2)$$

$$V_{\text{эф}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta F_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (3)$$

где

$$f(E_i - \mu) = \left[1 + \exp \frac{E_i - \mu}{kT} \right]^{-1} \quad (4)$$

— функция распределения Ферми-Дирака, μ — химический потенциал, k — постоянная Больцмана. Функционал $F_{xc}[n(\mathbf{r})]$ обычно строят в локальном приближении [6]

$$F_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r},$$

где $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ — обменно-корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа с плотностью $n(\mathbf{r})$ при температуре T .

Функция распределения $f(E_i - \mu)$, которая входит в выражение (2), должна удовлетворять условию

$$\sum_i f(E_i - \mu) = N, \quad (5)$$

где N — число электронов в системе, суммирование проводится по всем одноэлектронным состояниям. Для сферически-симметричных систем $i = \{n, l, m\}$, где $\{n, l, m\}$ — соответственно главное, орбитальное и магнитное квантовые числа. Учитывая вырождение энергетических уровней в сферически-симметричном поле по магнитному квантовому числу m , выражение (5) может быть переписано в виде

$$\sum_{nl} N_{nl} = N,$$

$$N_{nl} = 2(2l + 1)f(E_{nl} - \mu)$$

— число заполнения энергетического уровня с квантовыми числами $\{n, l\}$. Система уравнений (1)–(5) представляет собой обобщение известных уравнений Кона–Шэма [6] на ненулевые температуры. Самосогласованное решение уравнений (1)–(5) позволяет получить одноэлектронный энергетический спектр кластера, его эффективный потенциал, электронную плотность, а также химический потенциал и числа заполнения электронных состояний. Мы численно решили уравнения (1)–(5) для кластеров в виде сфер-«желе». Данная модель, как известно, хорошо описывает свойства кластеров простых металлов [7–11].

В модели «желе» электроны проводимости металлического кластера рассматриваются в поле однородного положительного сферического фона, образованного размытыми атомными остовами. При этом радиус фона $R = N^{1/3}r_s$, плотность фона $n^+ = 3/(4\pi r_s^3)$, где N — полное число валентных электронов у всех атомов кластера, а r_s — электронный радиус Вигнера–Зейтца. В этом случае внешний потенциал $v(\mathbf{r})$ в уравнении (2) представляет собой потенциал взаимодействия электронов проводимости с неподвижным положительным фоном

$$v(r) = - \int \frac{n^+ \Theta(R - r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}',$$

где $\Theta(R - r')$ — ступенчатая функция Хевисайда.

В данной работе представлены результаты расчетов температурной зависимости химического потенциала кластеров-«желе» с $r_s = 3.98$ а.е. и 2.07 а.е. (что соответствует средней плотности валентных электронов в кристаллах натрия и алюминия). Исследованы кластеры-«желе», содержащие от 8 до 196 электронов и имеющие полностью наполненные электронные оболочки. Для F_{xc} при всех температурах использовалась параметризация Воско и др. [12], полученная при $T = 0$ К.

2. Результаты

Расчеты температурной зависимости химического потенциала кластеров-«желе» показали, что при $T \rightarrow 0$ он стремится к величине

$$\mu_0 = \frac{E_{h0} + E_{l0}}{2},$$

где E_{h0} и E_{l0} — соответственно энергии верхнего заполненного и нижнего пустого уровней кластера при $T = 0$ К. При $T = 0$ функция распределения для энергетических уровней, расположенных ниже μ_0 , равна единице, для энергетических уровней выше μ_0 она равна нулю. Однако даже при очень низких температурах функция распределения для уровней, расположенных вблизи μ , заметно изменяется. Она уменьшается для высших заполненных уровней и становится отличной от нуля для первых уровней выше μ . Это означает, что при ненулевых температурах электроны начинают переходить с заполненных уровней на пустые. В качестве иллюстрации на рис. 1 показано изменение чисел

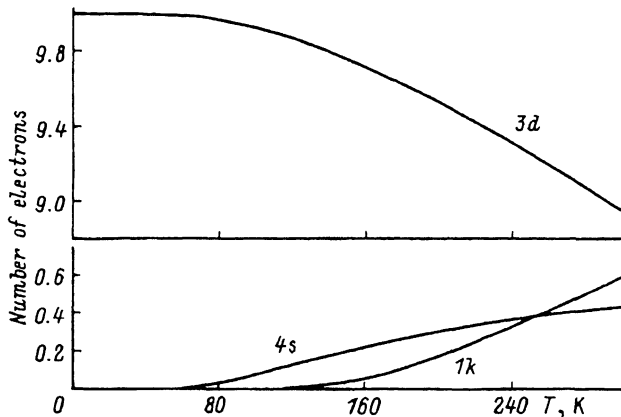


Рис. 1. Изменение чисел заполнения N_{nl} для $3d$ -, $4s$ - и $1k$ -уровней сферического кластера-«железа» Na_{196} при увеличении температуры.

E_{3d} — верхний заполненный уровень, E_{4s} и E_{1k} — нижние пустые уровни в кластере Na_{196} при $T = 0$ К.

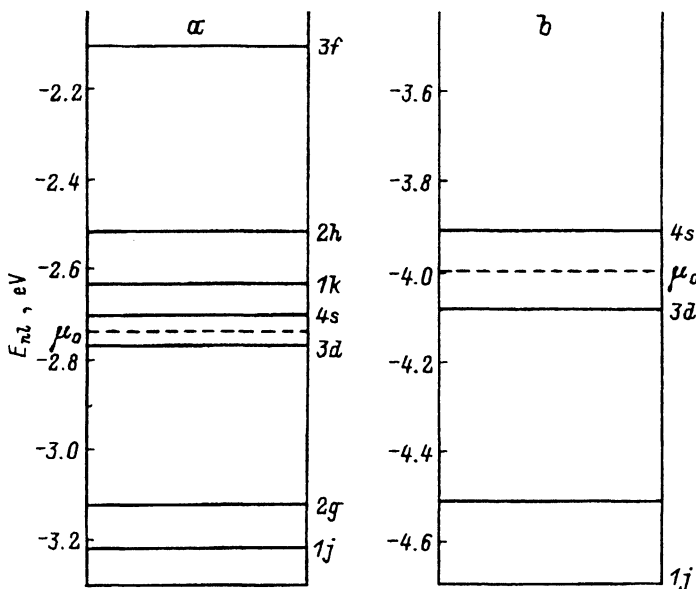


Рис. 2. Часть энергетического спектра основного состояния сферических кластеров-«железа» Na (а) и Al (б) с $N = 196$ в окрестностях химического потенциала.

Штриховая линия показывает положение химического потенциала μ_0 при $T = 0$ К. Буквы $s, p, d, f, g, h, i, j, k$ соответствуют орбитальным квантовым числам $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$.

заполнения $3d$ -, $4s$ - и $1k$ -уровней кластера Na_{196} при увеличении температуры. $3d$ -, $4s$ - и $1k$ -уровни — ближайшие к μ энергетические уровни в этом кластере (рис. 2). При $T = 0$ $3d$ -уровень содержит десять электронов, $4s$ - и $1k$ -уровни пустые. При $T = 300$ К $N_{3d} = 8.96$, что на 1.04 электрона меньше, чем при нулевой температуре. С другой стороны, с увеличением температуры на $4s$ - и $1k$ -уровнях электроны появляются: при $T = 300$ К N_{4s} и N_{1k} равны соответственно 0.44 и 0.60. В полученных результатах необходимо отметить следующее. Во-первых,

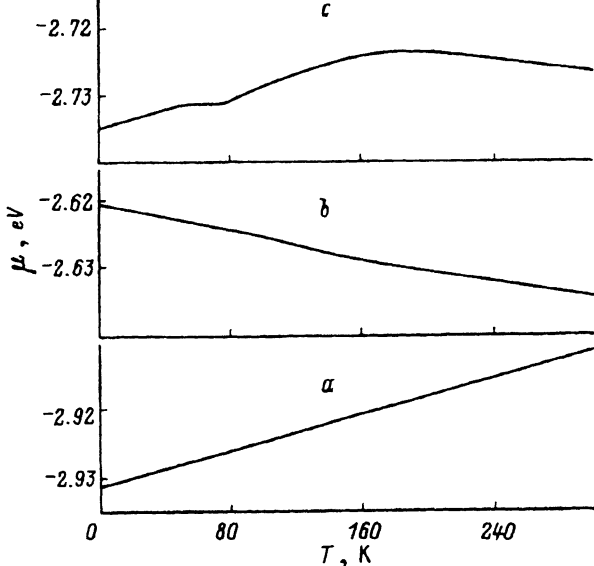


Рис. 3. Температурная зависимость химического потенциала в сферических кластерах-«желе» Na с $N = 18$ (a), 40 (b) и 196 (c).

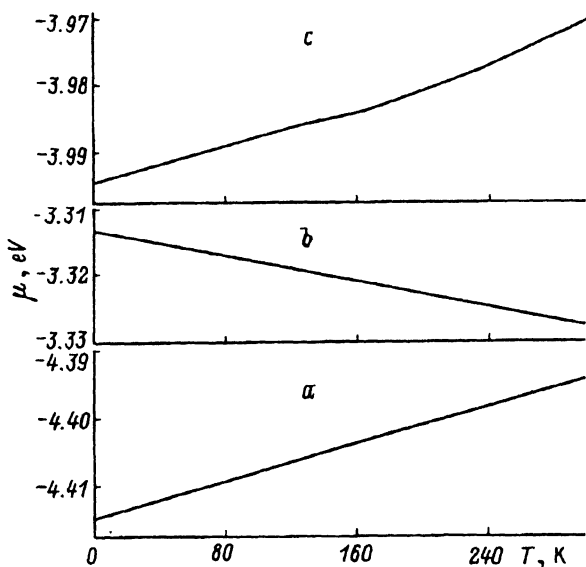


Рис. 4. Температурная зависимость химического потенциала в сферических кластерах-«желе» Al с $N = 18$ (a), 40 (b) и 196 (c).

электроны перешли с $3d$ на $4s$ - и $1k$ -уровни, несмотря на то что разность между $3d$ - и $4s$ -уровнями составляет 0.069 eV, что соответствует температуре $T \sim 800$ K; разность между $3d$ - и $1k$ -уровнями соответствует еще более высокой температуре ($T \sim 1600$ K). Во-вторых, электроны переходят не только на $4s$ -уровень, который является ближайшим к E_{3d} незаполненным уровнем, но также на более далекий $1k$ -уровень. Причем при $T = 300$ K $N_{1k} > N_{4s}$.

На рис. 3, 4 представлены температурные зависимости химического потенциала сферических кластеров-«желе» Na и Al. Как видно из этих рисунков, μ ведет себя по-разному в кластерах с различными N и r_s . Здесь мы представили типичные варианты изменения μ с температурой. В кластерах с $N = 18$ химический потенциал увеличивается линейно с температурой, в то время как в кластерах с $N = 40$ он, наоборот, уменьшается. В кластере Na_{196} μ вначале возрастает, а затем падает. Анализ полученных результатов показал, что температурная зависимость $\mu(T)$ определяется орбитальными квантовыми числами энергетических уровней, между которыми происходят переходы электронов. Химический потенциал «притягивается» к энергетическому уровню с меньшим l . Так, например, электронная конфигурация основного состояния кластера-«желе» с $N = 18$ есть $1s^2 1p^6 1d^{10}$. Следующий $2s$ -уровень пустой. При $T = 0$ $f(E_{1d} - \mu) = 1$, $f(E_{2s} - \mu) = 0$. С увеличением температуры $f(E_{1d} - \mu)$ уменьшается, а $f(E_{2s} - \mu)$ растет (следовательно, электроны переходят с E_{1d} на E_{2s}). Как видно из рис. 3, 4, в этом случае μ смещается от μ_0 вверх, т. е. к E_{2s} . Теперь рассмотрим кластеры с $N = 40$. При $T = 0$ сорок электронов сфер-«желе» занимают следующие уровни: $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6$. Верхний заполненный энергетический уровень $2p$ ($l = 1$), нижний пустой уровень $1g$ ($l = 4$). Следовательно, при увеличении температуры химический потенциал должен сместиться к E_{2p} , т. е. вниз от μ_0 . В рассматриваемом температурном интервале химический потенциал кластера Na_{196} имеет более сложную температурную зависимость. Это связано с особенностями электронной структуры данного кластера. На рис. 2 представлена часть энергетического спектра основного состояния кластеров-«желе» Na и Al с $N = 196$ в окрестностях μ_0 . В кластере Na_{196} энергетические уровни расположены довольно близко друг к другу. Поэтому, как показано выше, даже при низких температурах электроны переходят не только на нижний незаполненный уровень E_{4s} , но также и на следующий пустой уровень E_{1k} (рис. 1). Вначале электроны переходят преимущественно с $3d$ -уровня на $4s$ -уровень. В результате в низкотемпературной области μ увеличивается с температурой. Затем начинают преобладать переходы на $1k$ -уровень. Орбитальное квантовое число $1k$ -уровня равно восьми, что больше, чем орбитальное квантовое число уровня E_{3d} ($l = 2$). Поэтому при $T > 200$ К химический потенциал уменьшается.

Что касается кластера-«желе» Al с $N = 196$, его энергетические уровни расположены настолько далеко друг от друга, что в рассматриваемом температурном интервале только $f(E_{4s} - \mu)$ (среди $E_{nl} > \mu$) заметно отлична от нуля. Функция распределения для энергетических уровней, лежащих выше E_{4s} , представляет собой очень малую величину. Поэтому химический потенциал в данном кластере является монотонно возрастающей функцией.

Итак, в работе в рамках теории функционала локальной плотности и сферической модели «желе» проведены расчеты температурной зависимости химического потенциала и чисел заполнения энергетических уровней в малых кластерах простых металлов. Показано, что при $T = 0$ К химический потенциал кластера-«желе» лежит на середине расстояния между верхним заполнением и нижним пустым уровнями кластера. С увеличением температуры электроны переходят с заполненных на незаполненные уровни, при этом положение μ изме-

яется. Температурная зависимость химического потенциала определяется орбитальными квантовыми числами энергетических уровней, между которыми происходят электронные переходы: μ смещается к уровню с меньшим l .

В заключение следует отметить, что мы использовали сферически-симметричный эффективный потенциал при всех температурах, хотя при $T \neq 0$ К в рассмотренных кластерах-«желе» появляются частично заполненные (незамкнутые) электронные оболочки, и система перестает быть сферически-симметричной. Проблема несферичности эффективного поля хорошо известна в теории кластеров-«желе», имеющих незаполненные оболочки уже при $T = 0$ К. Обычно она решается (как и в нашем случае) путем сферического усреднения несферической электронной плотности. В связи с этим необходимо упомянуть работы [13,14], в которых искажение центрального поля для кластеров-«желе» с частично заполненными (в сферической симметрии) оболочками учитывалось посредством изменения сферической формы кластера на сфероидальную. Полученные авторами [13,14] характеристики малых сфероидальных кластеров-«желе» на при $T = 0$ К (полная энергия, потенциал ионизации, поляризуемость) имеют более сложную размерную зависимость и находятся в лучшем согласии с экспериментальными данными, чем аналогичные результаты для сферической модели «желе». Очевидно, в дальнейшем имеет смысл применить представленный в настоящей работе метод расчета электронной структуры кластеров при ненулевых температурах к кластерам с более низкой, чем сферическая, симметрией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госкомвуза России (грант по исследованиям в области фундаментального естествознания № 94-9.1-48).

Список литературы

- [1] Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М. (1986). 368 с.
- [2] Beck D.E. Solid State Commun. **49**, 4, 381 (1984).
- [3] Kurkina L.I., Gorbunov V.A., Farberovich O.V. Phys. Stat. Sol. (b) **176**, 1, 183 (1993).
- [4] Kurkina L.I., Farberovich O.V., Gorbunov V.A. J. Phys.: Cond. Matter. **5**, 33, 6029 (1993).
- [5] Mermin N.D. Phys. Rev. **A137**, 5, 1441 (1965).
- [6] Kohn W., Sham L.J. Phys. Rev. **A140**, 4, 1133 (1965).
- [7] Ekardt W. Phys. Rev. **B29**, 4, 1558 (1984); Phys. Rev. **B31**, 10, 6360 (1985).
- [8] Beck D.E. Phys. Rev. **B30**, 12, 6935 (1984); Phys. Rev. **B43**, 9, 7301 (1991).
- [9] Puska M.J., Nieminen R.M., Manninen M. Phys. Rev. **B31**, 6, 3486 (1985); Phys. Rev. **B33**, 6, 4289 (1986).
- [10] Rubio A., Balbas L.C., Alonso J.A. Phys. Rev. **B46**, 8, 4891 (1992).
- [11] Герман М.М., Купершмидт В.Я., Куркина Л.И., Фарберович О.В. ФТТ **32**, 4, 1220 (1990).
- [12] Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Can. J. Phys. **58**, 8, 1200 (1980).
- [13] Ekardt W., Penzar Z. Phys. Rev. **B38**, 6, 4273 (1988).
- [14] Ekardt W., Penzar Z. Phys. Rev. **B43**, 2, 1322 (1991).