

УДК 539.211+669.76

©1995

## К ТЕОРИИ САМОСЖИМАЮЩИХСЯ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

*В.В.Погосов*

Институт высоких температур Российской академии наук,  
127412, Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 21 ноября 1994 г.)

В окончательной редакции 12 апреля 1995 г.)

Предлагается простой способ оценки вклада от самосжатия в энергии твердых и жидких металлических кластеров. Вычисления, сделанные в модели стабильного желе и двухкомпонентной модели, указывают на его заметный вклад в размерные зависимости потенциала ионизации, энергии прилипания. Обсуждается согласие с экспериментами для кластеров, содержащих сотни атомов.

Вопрос о самопроизвольной деформации металлических частиц ставится давно и является дискуссионным [1]. Знак деформации зависит от чистоты поверхности и ее кривизны. Наличие положительной кривизны идеально чистой поверхности приводит к сжатию. Однако в [2] в результате самосогласованных вычислений (модель «обычного» желе) обнаружено растяжение натриевого кластера. По-видимому, это является модельным эффектом, так как в этом приближении ионная подсистема кластера выполняет вспомогательную роль компенсирующего фона для электронов.

В предыдущих публикациях [3,4] в рамках метода функционала плотности предложена теория поверхностной энергии  $\sigma$  и натяжения  $\gamma$ , потенциала ионизации  $IP$ , энергии прилипания  $EA$  для сферических самосжатых малых металлических частиц (кластеров) в двухкомпонентной модели и модели стабильного желе, имитирующих жидкое и твердое состояние. С помощью правил сумм, полученных в этих работах, из условия механического равновесия выведены точные соотношения для  $\sigma$ ,  $\gamma$ ,  $IP$ ,  $EA$ . Эти соотношения не зависят от приближений в энергетическом функционале и позволяют рассчитать первые размерные поправки к указанным величинам при наличии решения задачи для плоской поверхности. Возможная ошибка определяется только степенью самосогласования вычислений для плоской границы. Размерная зависимость  $\gamma(R)$  для жидких Na и Cs оценена в [5]. В данной работе предлагается простой способ учета вклада от самосжатия в  $IP(R)$  и  $EA(R)$ , используя при этом уже имеющиеся в литературе данные расчетов плоской поверхности.

# 1. Общие соотношения

Согласно теоретическим представлениям (здесь и далее атомные единицы,  $e^2 = m = \hbar = 1$ ),

$$IP = -\mu_0 + A/R + O(1/R^2),$$

$$EA = -\mu_0 - C/R + O(1/R^2), \quad (1)$$

где  $-\mu_0 = W_e$  — работа электронов из массивного образца,

$$A = 1/2 - \mu_1, C = 1/2 + \mu_1, \quad (2)$$

а  $\mu_1/R$  — размерная поправка электронного химического потенциала, имеющая квантовую природу, так как содержит, в частности, вклады от кинетической, обменно-корреляционной энергий вырожденной электронной жидкости.

1) Стабильное желе (однокомпонентная модель). В квазиклассическом пределе для размерной поправки электронного химического потенциала  $[\varphi(r, R) = \varphi_0(r) + \varphi_1(r)/R]$ , согласно выводам [4], имеет место выражение

$$\mu_1 = \bar{\varphi}_1 + \bar{n}_1[\bar{n}_0\bar{\varepsilon}_0'' + \bar{\varepsilon}'_{j0}]. \quad (3)$$

Величины  $\bar{\varphi}_1$ ,  $\bar{n}_1$  характеризует поправки к электростатическому потенциалу и концентрации в центре кластера,  $\bar{\varepsilon}_0 = \bar{\varepsilon}_{j0} + \Delta\bar{\varepsilon}_0$  — энергия, приходящаяся на один электрон в модели стабильного желе,  $\bar{\varepsilon}_{j0}$  соответствует обычному желе для массивных образцов, штрих означает производную по  $\bar{n}_0$ ,

$$\bar{n}_1 = 2\sigma_0\bar{n}_0/B_0, \quad B = \bar{n}_0^3\bar{\varepsilon}_0'', \quad (4)$$

где  $B_0$  — объемный модуль сжатия,  $r_{s0}$  — среднее расстояние между электронными концентрациями  $\bar{n}_0$  в однородной системе,  $4\pi r_{s0}^3\bar{n}_0/3 = 1$  (детали модели см. также в [6]). Второй член в правой части (3) легко вычисляется, а для нахождения  $\bar{\varphi}_1$  требуется полное решение задачи о нахождении равновесного профиля концентрации электронов самосжимающегося кластера.

В соответствии с (3), (4) от модели, используемой для расчета поправок, следует потребовать реалистичного описания объемных свойств ( $B_0$ ) и плоской поверхности ( $\sigma$ ,  $W_e$ ). Этим требованиям не удовлетворяет модель «обычного» желе, так как она приводит к отрицательным значениям  $\sigma_0$  при  $r_{s0} \leq 2a_0$  и  $B_0$  для  $r_{s0} \geq 6a_0$ .

Удобно представить величины  $\mu_1$  и  $\bar{\varphi}_1$  в виде сумм

$$\mu_1 = \mu_{1(\text{rig})} + \delta\mu_1,$$

$$\bar{\varphi}_1 = \bar{\varphi}_{1(\text{rig})} + \delta\bar{\varphi}_1, \quad (5)$$

первый член в правой части которых соответствует жесткому кластеру. Для такого кластера ( $\bar{n}_1 = 0$ ) вторые слагаемые в (5) равны нулю и

$$\mu_{1(\text{rig})} = \bar{\varphi}_{1(\text{rig})}. \quad (6)$$

Таким образом, рассчитанные ранее величины  $A_{(\text{rig})}$  в [7-12] можно интерпретировать как  $(\frac{1}{2}) - \bar{\varphi}_{1(\text{rig})}$ . Следует отметить, что все эти вычисления указывают на рост вылескивания электронной жидкости за границу кластера с ростом кривизны его поверхности, и главный вклад в этот эффект дают электростатические силы. Это означает, что дно потенциала  $\bar{\varphi}_{(\text{rig})}(R) < 0$  становится более положительным с уменьшением  $R$ , т.е.  $\bar{\varphi}_{1(\text{rig})} > 0$ , и  $A_{(\text{rig})} < 1/2$ . Далее, определив величину  $\delta\bar{\varphi}_1$ , а затем  $\delta\mu_1$ , мы получим аддитивный вклад в  $\mu_{1(\text{rig})}$ .

Величина  $\delta\bar{\varphi}_1$  может быть найдена из разложения  $\bar{\varphi}(R)$  в ряд Тейлора по степеням малости  $\bar{n}(R) - \bar{n}_0 = \bar{n}_1/R$ .

$$\delta\bar{\varphi}_1/R = \bar{\varphi}'_0 \bar{n}_1/R. \quad (7)$$

Тогда выражение (3), учитывая (4), (5), (7), удобно переписать в виде

$$\delta\mu_1 = \frac{2\sigma_0}{\bar{n}_0} \left[ 1 + \frac{\bar{n}_0^2(\bar{\epsilon}'_{j0} + \bar{\varphi}'_0)}{B} \right]. \quad (8)$$

2) Двухкомпонентная модель. Выше тройной точки на линии насыщения более предпочтительной является двухкомпонентная модель, которая описывает поверхность через неоднородные электронный и ионный профили концентрации с учетом реальной сжимаемости при различных температурах. Энергия металла рассчитывается до второго порядка разложения включительно по малому псевдопотенциалу. Поскольку общие принципы описания жидких и твердых кластеров в [3,4] очень похожи, учитывая (7), для  $\delta\mu_{e1}$  (электроны) и  $\delta\mu_{i1}$  (ионы) теперь легко написать формулы, эквивалентные выражению (34) в [3] (в нем следует исправить опечатку: между  $\gamma^{(0)}/n^+$  и квадратной скобкой необходимо поставить знак +),

$$\delta\mu_{e1} = \frac{2\gamma_0}{n_0} \left[ 1 - \frac{\bar{n}_0^2(\bar{g}''_{ii} + \bar{g}''_{ei} - \bar{\varphi}'_0)}{B} \right], \quad (9)$$

$$\delta\mu_{i1} = \frac{2\gamma_0}{\bar{n}_0} \left[ 1 - \frac{\bar{n}_0^2(\bar{g}''_{ee} + \bar{g}''_{ei} + \bar{\varphi}'_0)}{B} \right], \quad (10)$$

где  $\gamma_0 = \gamma_0(T)$  — поверхностное натяжение,  $\bar{g}_0$  — объемная плотность свободной энергии двухкомпонентной плазмы металла,  $g''_{ee} = \partial^2 \bar{g}_0 / \partial \bar{n}_{e0}^2$ ,  $g''_{ei} = \partial^2 \bar{g}_0 / \partial \bar{n}_{e0} \partial \bar{n}_{i0}$ ,  $g''_{ii} = \partial^2 \bar{g}_0 / \partial \bar{n}_{i0}^2$ ,

$$B = \bar{n}_0^2(g''_{ee} + 2g''_{ei} + g''_{ii}). \quad (11)$$

Происхождение членов в (9), (10) может быть выяснено путем следующих рассуждений.

В двухкомпонентной модели справедливо правило сумм

$$\mu_{e1} + \mu_{i1} = 2\gamma_0/\bar{n}_0, \quad (12)$$

которое, по определению (7), следует переписать в виде

$$\delta\mu_{e1(\text{rig})} = \bar{\varphi}_{1(\text{rig})},$$

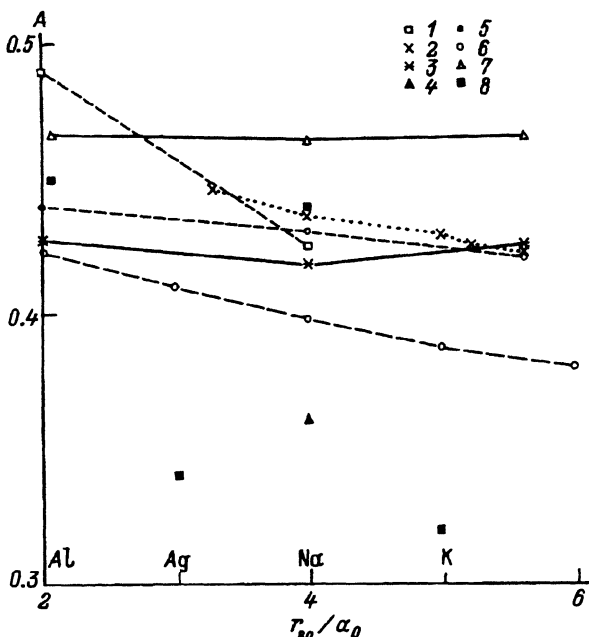
$$\delta\mu_{i1}(\text{rig}) = -\varphi_{1}(\text{rig}),$$

$$\delta\mu_{e1} + \delta\mu_{i1} = 2\gamma_0/\bar{n}_0. \quad (13)$$

Последнее из записанных выражений используется в дальнейшем для контроля точности вычислений. Величина  $2\gamma_0/\bar{n}_0 = q_1$  определяет размерную зависимость  $q(R) = q_0 + q_1/R$  теплоты испарения или энергии сублимации (при  $T = 0$ ). В соответствии с циклом Борна  $q(R) = W_e(R) + W_i(R) - I$ , где  $W_e$  и  $W_i$  — работы выхода электронов и ионов из металлического шарика,  $I$  — потенциал ионизации атома; в этой записи поправка  $2\sigma_0\sqrt{\bar{n}_0}$  является суммой поправок в  $W_e$  и  $W_i$ . Поэтому вторые слагаемые в квадратных скобках в (9), (10) имеют правильный (отрицательный) знак.

## 2. Обсуждение экспериментальных данных и результатов вычислений

В обзоре [13] сделан анализ экспериментальных измерений величин  $A$  и  $C$  для различных металлов. Приведены значения  $A = 0.32, 0.44, 0.34, 0.45$  для  $K, Na, Ag, Al$  и  $C = 0.548, -0.47, 0.72(0.69)$  для  $K, Al, Si$ -кластеров, содержащих до сотни атомов. Для этих металлов при экстраполяции  $IP(1/R)$  в  $R \Rightarrow \infty$   $IP$  уменьшается до хорошо известных значений  $W_e$  для поликристаллических образцов при  $T = 0$ . Зависимость  $IP(1/R)$  для  $Li$  не выдерживает такого тестирования, однако ее



Результаты расчетов  $A = (1/2) - \mu_{1}(\text{rig})$  в различных моделях при  $T = 0$ .

1 — [7], 2 — [8], 3 — [9], 4 — [10], 5 — [11], 6 — [12], 7 — величины  $(1/2) - \delta\mu_1$ , рассчитанные по (8) для сжимаемых кластеров в модели стабильного желе, 8 — экспериментальные значения из [13].

Данные (в атомных единицах), использованные для оценки  $\delta\mu_1$  по формуле (8) ( $n_0 \cdot 10^3$ ,  $(2\sigma_0/n_0) \cdot 10^2$ ,  $B_0 \cdot 10^4$ ,  $\delta\mu_1 \cdot 10^2$ ,  $1 \text{ dyn/cm} = 6.42 \cdot 10^{-7} \text{ а.у.}$ ,  $1 \text{ MBar} = 3.41 \cdot 10^{-3} \text{ а.у.}$ )

	$n_0$	$2\sigma_0/n_0$ [15]	$\epsilon'_{j_0}$	$-\varphi'_0$	$B$ [6]	$\delta\mu_1$
Al	26.93	4.54	3.3990	5.330	53.603	3.36
Na	3.792	5.76	0.5867	7.251	2.454	3.60
Cs	1.338	5.76	-6.8670	8.330	0.6730	3.43

наклон характеризуется величиной  $A = 0.41$ . Таким образом, экспериментальные данные не позволяют сделать какой-либо вывод о монотонности  $A(r_{s0})$  и  $C(r_{s0})$ , по крайней мере для простых металлов, работа выхода  $W_e$  и удельная поверхностная энергия  $\sigma_0$  которых являются монотонными функциями  $r_{s0}$ . С другой стороны, анализ экспериментальных условий приготовления кластеров указывает на то, что кластеры могут находиться в жидком состоянии [13,14]. Все это говорит о том, что экспериментальная ситуация остается неясной.

Неоднократные попытки вычислить  $A$  в различных аппроксимациях модели «обычного» желе [7-12] (см. рисунок) также не дают однозначного ответа о зависимости  $A(r_{s0})$ , хотя они едины в одном, а именно в ее величине ( $0.4 \leq A < 0.5$ ).

В модели стабильного желе для оценки вклада  $\delta\bar{\varphi}_1$  от самопроизвольной деформации необходимо иметь в наличии функцию  $\varphi_0(\bar{n}_0)$ . Для вычислений  $\varphi'_0$  мы воспользуемся результатами кон-шэмовских расчетов, сделанных для плоской поверхности в этой модели [15]. Мы аккуратно выделили значения  $\bar{\varphi}_0$  для Cs, Na, Mg, Al из данных в [15] с помощью правил сумм для плоской поверхности. Сплайном получена зависимость  $\bar{\varphi}_0(\bar{n}_0)$  во всем диапазоне значений  $\bar{n}_0$  для металлов. В табл. 1 приведены данные, использованные при вычислениях  $\delta\mu_1$ , а на рисунке нанесены соответственно величины  $(\frac{1}{2}) - \delta\mu_1$ . В модели стабильного желе полученные значения  $\delta\mu_1$  почти одинаковы для Al, Na, Cs. Причина заключается в том, что изменение величины  $2\sigma_0/\bar{n}_0$  с ростом  $r_{s0}$  компенсируется ростом по абсолютной величине второго члена в квадратной скобке, который равен  $-0.261, -0.384, -0.404$  для этих металлов. Полученные нами значения  $\delta\mu_1$  сравнимы с величинами, представленными на рисунке. Тем самым учет эффекта самосжатия должен привести к уменьшению  $A$  по сравнению с результатами для жесткого кластера. Наши оценки также указывают на гораздо более значительный вклад в  $\mu_1$  от самосжатия по сравнению с оценками в [6]:  $\delta\mu_1 = +0.0296, -0.0027, -0.0019$  а.у. для Al, Na, Cs.

Аналогичные вычисления проведены и в двухкомпонентной модели. Численное дифференцирование в (9)-(11) проведено при независимом от температуры радиусе псевдопотенциала  $r_c = 1.90$  и  $3.215a_0$  для Na и Cs соответственно [16]. Поскольку температурные зависимости  $\bar{\varphi}_0, \gamma_0, W_e, W_i$  были рассчитаны, по-видимому, только в [16] и для щелочных металлов, мы воспользуемся этими данными минимизации (измерения  $W_e(T)$  для натрия проведены недавно в [17]).  $\delta\bar{\varphi}_1$  оценивалась через  $d\bar{\varphi}/dT$  или  $d\bar{\varphi}_0/d\bar{n}_0$ . Результаты вычислений сведены в табл. 2.

Данные для жидких капелек в тех же единицах, что и в табл. 1

	$n_0$	$2\gamma_0/n_0$ [16]	$g''_{ee}$	$g''_{ii}$	$g''_{ei}$	$-\varphi'_0$	$B_{\text{theor}}$	$B_{\text{exp}}$ [18]	$\delta\mu_{e1}$	$\delta\mu_{i1}$
Na	3.598	5.93	7.218	17.279	15.144	9.27	2.619	1.835	3.84	2.09
	3.020	4.03	9.452	34.007	14.051	15.28	0.324	1.074	9.34	-5.31
Cs	1.233	8.30	19.401	32.442	23.584	6.20	0.518	0.494	8.66	-0.625
	0.966	5.65	31.218	81.667	30.471	7.50	0.0979	0.198	29.2	-23.5

П р и м е ч а н и е. Верхние значения — для температуры плавления, нижние — для  $T = 1000$  К.

В тройной точке расчетные значения  $B$  близки к экспериментальным, но при  $T = 1000$  К наблюдаются значительные отклонения. Причины такого отклонения следует искать, во-первых, в использовании модели твердых сфер при высоких температурах, во-вторых, в предположении  $r_c = \text{const}$  вдоль линии насыщения (в [16] мы получили  $r_c = 1.85$  и  $1.95a_0$  для Na при  $T = T_m$  и  $1000$  К), в-третьих, условием роли электронных корреляций в экранировке ион-ионного взаимодействия. За это взаимодействие отвечает член, пропорциональный  $r_c^2$  в  $\bar{g}_0$ , который имеет вид

$$\frac{\bar{n}_{i0}}{\pi d} \int_0^{\infty} dy \left( \frac{1}{\varepsilon(y, k_F)} - 1 \right) \cos^2 \left( \frac{y r_c}{d} \right) S_{\text{HS}}(y, \eta),$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая функция,  $S_{\text{HS}}$  — структурный фактор,  $\eta$  — параметр упаковки твердых сфер диаметром  $d$ . Заметим, что этот член вносит значительный вклад в  $g''_{ee}, g''_{ei}$ . Однако мы пренебрегли его вкладом в  $g''_{ii}$ , так как он весьма мал (см., например, [19]).

Оценки  $\bar{\varphi}'_0$  неплохо согласуются с соответствующими значениями из табл. 1. Данные вычисления  $\delta\mu_{e1}(T)$  указывают на довольно сильную зависимость  $A(T)$  двухкомпонентной модели [18], что подтверждается вычислениями в [20] (см. рис. 4 в [20]). Неожиданным результатом является изменение знака величины  $\delta\mu_{i1}$  с ростом температуры. Одно правило сумм (13) хорошо выполняется.

Полученные результаты указывают на необходимость учета самосжатия при интерпретации кластерных экспериментов. Этот эффект также сильно зависит от температуры, ослабляя размерную зависимость  $\text{IP}(R)$ , что, возможно, является причиной наблюдаемой в экспериментах немонотонной зависимости  $A(r_{s0})$ .

Автор выражает благодарность И.Т. Якубову за обсуждение полученных в данной работе результатов, а также Дж.П. Педью за корреспонденцию.

- [1] Нагаев Э.Л., УФН **162**, 9, 49 (1992).
- [2] Иванов В.К., Харченко В.А., Ипатов А.Н., Жижин М.А. Письма в ЖЭТФ **60**, 5, 345 (1994).
- [3] Погосов В.В. ФТТ **35**, 4, 1010 (1993).
- [4] Iakubov I.T., Pogosov V.V. Physica A **214**, 287 (1995); Погосов В.В., Якубов И.Т. ФТТ **36**, 8, 2343 (1994).
- [5] Погосов В.В. ФТТ **36**, 9, 2521 (1994).
- [6] Perdew J.P., Brajczewska M., Fiolhais C. Solid State Commun. **88**, 10, 795 (1993).
- [7] Snider D.R., Sorbello R.S. Solid State Commun. **47**, 10, 845 (1983).
- [8] Pogosov V.V. Solid State Commun. **75**, 5, 469 (1990).
- [9] Engel E., Perdew J.P. Phys. Rev. **B43**, 2, 1331 (1991).
- [10] Rubio A., Balbas L.C., Alonso J.A. Physica B **167**, 19 (1990).
- [11] Makov G., Nitzan A. J. Chem. Phys. **95**, 12, 9024 (1991).
- [12] Seidl M., Meiwes-Broer K.H., Brack M. J. Chem Phys. **95**, 2, 1295 (1991).
- [13] de Heer W.A. Rev. Mod. Phys. **65**, 3, 611 (1993).
- [14] Смирнов Б.М. УФН **164**, 7, 665 (1994).
- [15] Kiejna A. Phys. Rev. **B47**, 12, 7361 (1993); Kiejna A., Ziesche P., Kashner R. Phys. Rev. **B48**, 7, 4811 (1993).
- [16] Iakubov I.T., Khrapak A.G., Pogosov V.V., Trigger S.A. Phys. Stat. Sol. (b) **145**, 2, 455 (1988).
- [17] Алчагиров Б.Б., Архестов З.Х., Хоконов Х.Б. ЖФХ **67**, 9, 1892 (1993).
- [18] Трелин Ю.С. Автореф. докт. дисс. М. (1981). 37 с.
- [19] Hasegawa M., Watabe M. J. Phys. Soc. Jap. **32**, 1, 14 (1972).
- [20] Rubio A., Balbas L.C., Alonso J.A. Z. Phys. **D19**, 93 (1991).