

О кулоновской неустойчивости заряженных кластеров

© Е.В. Васютин, В.В. Погосов

Запорожский национальный технический университет,
69063 Запорожье, Украина
E-mail: vasutin@zntu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 17 февраля 2004 г.)

Рассмотрена схема кулоновской неустойчивости заряженных металлических кластеров, отличная от рэлеевской. Двухкомпонентная модель металлического кластера в квазиклассическом приближении дает различные предельные заряды в зависимости от сорта заряженных частиц. В случае небольших кластеров учтено квантование электронного спектра для кластера в форме параллелепипеда. На основании предложенной модели рассчитаны критические размеры кластеров Ag_N^{2-} и Au_N^{3-} , согласующиеся с наблюдаемыми. Дано качественное объяснение кулоновского взрыва положительно заряженных кластеров Na_N^{n+} с $3 \leq n \leq 5$.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины (проект № 06113).

Масс-спектрометрические исследования процессов заряжения в кластерных пучках, начиная с работы [1], ярко демонстрируют размерный эффект кулоновской неустойчивости заряженных металлических кластеров со счетным числом атомов [2–4].

Задача о нахождении критерия устойчивости заряженной сферической капли решалась еще Рэлеем. Неустойчивость возникает при таком значении избыточного заряда Q , при котором сфера вытягивается в сфероид, а затем распадается. В этом подходе шарообразная форма соответствует экстремуму суммы электростатической энергии $Q^2/2C$ и поверхностной энергии τA , где C — электрическая емкость капли, $A = 4\pi R^2$ — площадь ее поверхности, τ — поверхностное натяжение. Критический заряд определяется условием $X = 1$, где X — отношение электростатической энергии к удвоенной поверхностной энергии. Недавно этот критерий ($X = 1$) впервые подтвержден экспериментально [5] для микронных капелек этиленгликоля.

Результат Рэля выражается формулой [6]

$$Q_R = \pm \sqrt{16\pi R^3 \tau}. \quad (1)$$

Сорт частиц, который определяет знак заряда в этой формулировке, не определен. Например капелька металла может содержать избыточное число либо электронов $\Delta N_e^e = |Q_R|/e$, либо ионов $\Delta N_e^i = |Q_R|/Ze$, где Z — валентность, e — элементарный положительный заряд. Такую задачу следует изначально рассматривать в двухкомпонентной модели кластера, в которой электроны и ионы трактуются равноправным образом [7–9]. Это приводит к другой размерной зависимости для избыточного числа частиц $\Delta N_{e,i} \propto R$ (по сравнению с $\Delta N_R \propto R^{3/2}$).

В данной статье построена простая аналитическая теория размернозависящей кулоновской неустойчивости заряженных металлических кластеров. Учтено квантование электронного спектра для кластера в форме параллелепипеда. Модель позволяет, не прибегая к сложным самосогласованным вычислениям для кластеров различной симметрии (см. работы [2,4] и ссылки в

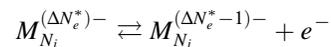
них), выяснить физические причины неустойчивости и объяснить пороговые размеры предельно заряженных кластеров серебра, золота и натрия.

1. Квазиклассическое приближение

Пусть нейтральный кластер содержит $N_e/Z = N_i = N$ атомов. Энергию кластера, заряженного $|\Delta N_e| \ll N_e$ электронами, можно записать как

$$E_{N_e + \Delta N_e} = E_{N_e} + \mu_e \Delta N_e + \frac{(-e \Delta N_e)^2}{2C}, \quad (2)$$

где μ_e — химический потенциал электронов. Кластер будет удерживать ΔN_e „лишних“ электронов, если его состоянию с числом электронов $N_e + \Delta N_e - 1$ соответствует большая полная энергия. Назовем критическим числом электронов ΔN_e^* , для которых реакция



становится обратимой,

$$\Delta E(\Delta N_e^*) = E_{N_e + \Delta N_e^* - 1} - E_{N_e + \Delta N_e^*} \equiv IP^* \rightarrow 0, \quad (3)$$

т.е. потенциал ионизации $IP^* > 0$ такого кластера близок к нулю. Следует отметить, что присутствие еще одного избыточного электрона возможно только в метастабильном состоянии, поскольку его энергия прилипания

$$\begin{aligned} EA^* &= E_{N_e + \Delta N_e^*} - E_{N_e + \Delta N_e^* + 1} \\ &= -\mu_e - \frac{e^2}{2C} (2\Delta N_e + 1) < 0. \end{aligned} \quad (4)$$

При этом всегда выполняется соотношение

$$IP^* - EA^* = \frac{e^2}{C}.$$

Если $\Delta N_e > \Delta N_e^*$, частица перезаряжена. От свободных состояний эти электроны отделены барьером и могут быть связаны некоторое время. Время жизни каждого из них будет определяться конкретными условиями в неравновесной системе.

Используя (3) и (2), для критического избыточного электронного заряда получаем

$$\Delta N_e^* = \frac{W_{e0}C - \mu_{e1}}{e^2} + \frac{1}{2}, \quad (5)$$

где $W_{e0} = -\mu_{e0}$ — работа выхода электрона из плоской поверхности, $\mu_e = \mu_{e0} + \mu_{e1}/R$, μ_{e1}/R — первая поправка на кривизну поверхности химического потенциала вырожденной электронной жидкости в случае сферы радиуса $R = N^{1/3}r_0$, r_0 — среднее расстояние между ионами.

Интересно отметить, что критический заряд даже для частиц, содержащих более тысячи атомов, не превышает несколько единиц. Это связано с тем, что избыточный электронный заряд эффективно распределяется по поверхности кластера, вследствие чего возникает сильное кулоновское отталкивание между отдельными частями заряда („самодействие“). Этого не происходит при образовании отрицательных ионов отдельными атомами и молекулами, в которых избыточный электрон не коллективизируется.

Рассмотрим положительно заряженный кластер атомов металла, содержащий $N_e = ZN_i$ электронов и $N_i + \Delta N_i$ ионов. Эта картина аналогична той, в которой капля с N_i ионами содержит $\Delta N_e < 0$ (недостающих) электронов. При этом $|\Delta N_e|$ должно быть кратно Z .

Энергию заряженного кластера $E_{N_i+\Delta N_i}$ можно связать с полной энергией нейтрального кластера

$$E_{N_i+\Delta N_i} = E_{N_i} + \mu_i \Delta N_i + \frac{(+eZ\Delta N_i)^2}{2C}. \quad (6)$$

Как и в (2), основная зависимость от R дается членом, описывающим расталкивание избыточного заряда $+eZ\Delta N_i$. На самом деле ионы малоподвижны, а расталкивание положительного заряда имитируется перераспределением подвижной электронной подсистемы.

Изменение энергии, связанное с отрывом одного из ионов, равно

$$\begin{aligned} \Delta E(\Delta N_i) &= E_{N_i+\Delta N_i-1} - E_{N_i+\Delta N_i} \\ &= -\mu_i - \frac{e^2 Z^2}{2C} (2\Delta N_i - 1). \end{aligned} \quad (7)$$

Кластер с зарядом $+eZ\Delta N_i$ будет стабильным, если $\Delta E(\Delta N_i) > 0$. Назовем критическим число ионов ΔN_i^* , для которых реакция



становится обратимой. В этом случае имеем

$$\Delta N_i^* = \frac{W_{i0}C - \mu_{i1}}{(Ze)^2} + \frac{1}{2}, \quad (8)$$

где $W_{i0} = -\mu_{i0}$ — работа выхода иона из плоской поверхности. Для сферы радиуса $R = (N_i + \Delta N_i)^{1/3}r_0$,

используя правила сумм [8], можно записать

$$\mu_{i1} = \frac{2\sigma_0}{\bar{n}} - \mu_{e1}, \quad (9)$$

где σ_0 — удельная поверхностная энергия, $\bar{n} = 3Z/4\pi r_0^3$ — концентрация электронов. Для исследуемых металлов $\mu_{e1} \simeq 1.9 \text{ eV} \times a_0$ [8].

Если $\Delta N_i > \Delta N_i^*$, то кластер выбрасывает лишний ион, переходя в состояние с меньшей энергией. Такой подход соответствует рассмотрению капли как двухкомпонентной электрон-ионной системы с соответствующими химическими потенциалами.

Работу выхода иона с помощью цикла Борна можно выразить через потенциалы ионизации одного атома $IP(\xi)$, энергию когезии $\varepsilon_{\text{coh}0}$ и работу выхода электрона W_{e0}

$$W_{i0} = \varepsilon_{\text{coh}0} + \sum_{\xi} IP(\xi) - \xi W_{e0}, \quad (10)$$

где ξ — степень ионизации атома, $\xi \leq Z$. В случае свинца $\varepsilon_{\text{coh}0} = 15 \text{ eV}$, $W_{e0} = 4.0 \text{ eV}$, $IP(1) = 7.4 \text{ eV}$, что дает $W_{i0} = 4.9 \text{ eV}$. Для $R = 12a_0$ критический заряд оказывается равным $+2.7e$. Это неплохо согласуется с результатами измерений [1] и результатами сложных самосогласованных вычислений [2].

Данный подход предполагает неизменность формы кластера при его зарядении. Выражения (5) для ΔN_e^* и (8) для ΔN_i^* учитывают и различают эмиссию (прилипание) электрона либо иона. Обусловлено это необходимостью затраты энергии для внесения частицы данного сорта в кластер и „перераспределения“ ее заряда по поверхности. Такой механизм взрыва заряженного кластера атомов можно рассматривать как альтернативный рэлеевскому. Оценки показывают, что $\Delta N_R > \Delta N_i > \Delta N_i^*$, т.е. при зарядении должна преимущественно реализовываться не рэлеевская неустойчивость, а одночастичная эмиссия. Для малых кластеров становится существенным квантование спектра.

2. Квантование спектра

Форма реального кластера лишь в редких случаях напоминает сферическую, поэтому из соображения удобства (см., например, [10]) при определении спектра электронов можно выбрать параллелепипед объемом $\Omega = abc$. Потенциальное поле внутри кластера представим в виде прямоугольного потенциального ящика глубиной $U_0 < 0$,

$$-U_0 = W_{e0} + \varepsilon_F^0, \quad (11)$$

и размерами $L \equiv a, b, c$. Потенциал снаружи ящика равен нулю. ε_F^0 — энергия Ферми вырожденной электронной жидкости, $\varepsilon_F^0 = \hbar^2(3\pi^2\bar{n})^{2/3}/2m$, m — масса электрона. Выражение (11) соответствует положению дна зоны проводимости в полубесконечном металле.

Размерной зависимостью положения дна ямы пренебрегаем [11].

Разрешенные уровни (кинетические энергии электронов) представляют дискретный спектр, $\varepsilon_j = \varepsilon_{n_x} + \varepsilon_{n_y} + \varepsilon_{n_z}$. Компоненты волновых векторов находятся решением уравнений

$$k_n L = n\pi - 2 \arcsin(k_n/k_0), \quad (12)$$

где $n \equiv n_x, n_y, n_z$ — целые числа, $\hbar k_0 = \sqrt{-2mU_0}$. Чтобы отделить реальные уровни от виртуальных, необходимо ввести критерий

$$k_n/k_0 < 1. \quad (13)$$

Для кластера-параллелепипеда со сторонами a, b, c и потенциальным профилем с бесконечно высокими стенками выражение для спектра сводится к

$$\varepsilon_j^\infty = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right),$$

где j — номер состояния.

Решение уравнений (12) можно свести к решению для бесконечно глубокой ямы по теории возмущений [12]. Для этого представим, например,

$$k_{n_x} = k_{n_x}^\infty + \Delta k_{n_x}, \quad \xi \equiv |\Delta k_{n_x}/k_{n_x}^\infty| \ll 1, \quad (14)$$

где $k_{n_x}^\infty = \pi n_x/a$ — решение, соответствующее $k_0 \rightarrow \infty$. Подставляя (14) в (12), получим для куба в первом приближении $\xi = -2/ak_0$ и соответственно для спектра

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} [1 + 2\xi + O(\xi^2)] (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (15)$$

Альтернативное выражение следует непосредственно из (12) при условии (13)

$$\varepsilon_j \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{k_0}{2 + ak_0} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (16)$$

Число электронов N_e в нейтральном кубике с одной стороны задано, а с другой — определяется суммой $2 \sum_j \delta(\varepsilon - \varepsilon_j)$ по всем заполненным состояниям с учетом двукратного спинового вырождения. Распределяя электроны по уровням, находим верхнее занятое (highest occupied) состояние $\varepsilon^{HO} < 0$ (отсчитывается от вакуумного уровня). Потенциал ионизации IP кластера-кубика можно определить как

$$IP = -\varepsilon^{HO} + \frac{e^2}{2C}, \quad (17)$$

используя емкость эквивалентной сферы.

3. Результаты вычислений и обсуждение

Исследуем сначала аналитические приближения предыдущего раздела на примере кластеров алюминия ($W_{e0} = 4.25 \text{ eV}$, $r_0 = 2.99a_0$). На рис. 1 приведены вычисленные размерные зависимости потенциалов ионизации (17) кластеров Al_N кубической формы. При этом использовались спектры, рассчитанные по (12), (15) и (16). Расчеты, выполненные для диапазона $N = (10, 3000)$, указывают на существенную роль квантования спектра даже для очень больших кластеров. Полученные магические числа близки к тем, которые наблюдаются экспериментально [13].

Уже для сотни атомов вычисления спектра по приближенным выражениям (15) и (16) дают вполне удовлетворительные результаты. Однако их неточности приводят к другой систематике уровней, чем та, которую реализуют решения (12). В качестве одной из иллюстраций этого для значений N вблизи $N = 58$ показаны отличия спектров (вставка на рис. 1).

Следует отметить и некоторую особенность вычислений спектра по (12). Результирующий терм является комбинацией решений одномерной задачи, и возникает необходимость отбора тех комбинаций, которые реализуют минимальные значения энергии этого терма.

На следующем этапе была исследована зависимость потенциала ионизации кластера от его формы. Предполагалось, что форма кластера-параллелепипеда меняется от сильно сплюснутой до сильно вытянутой таким образом, что сначала мы имеем пластинку одноатомной толщины L , а в конце — одноатомную нить длиной L . Объем в течение такой эволюции полагался постоянным, $\Omega = 4 \text{ nm}^3$.

Весь этот интервал L разбивался на 1000 промежутков, и для каждой геометрии решением (12) находился спектр. Для потенциала ионизации (17) в качестве емкости параллелепипеда принималась емкость

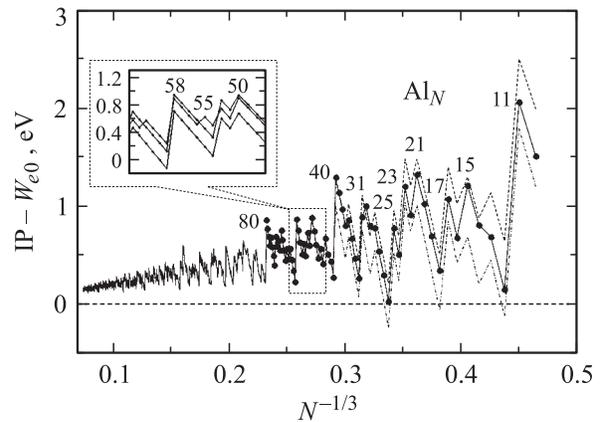


Рис. 1. Размерная зависимость первого потенциала ионизации (17) кластеров Al_N : сплошная линия — решение (12), штриховая — (15), штрихпунктирная — (16). Сверху проставлены числа атомов в кластере.

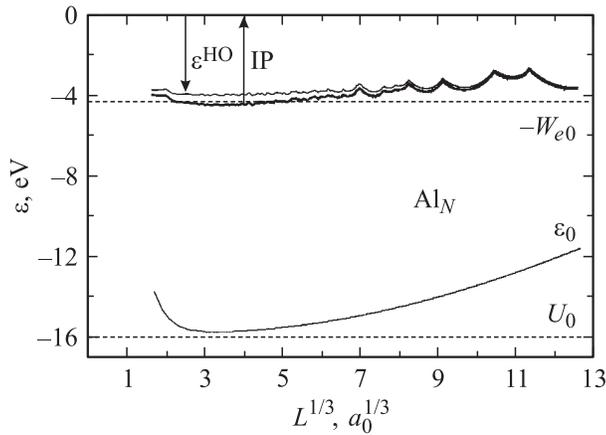


Рис. 2. „Эволюция“ размерной зависимости первого потенциала (17) ионизации кластера-параллелепипеда Al_N при изменении его формы от пластины до нити.

эквивалентного сфероида. Размерная зависимость такой емкости имеет минимум для сферы; в предельных случаях пластинки и нити емкости примерно в 2 и 7 раз соответственно больше.

Рассчитанные зависимости для алюминиевого кластера представлены на рис. 2. Пунктиром показаны дно U_0 и W_{e0} — работа выхода электрона из плоской поверхности. Во всем диапазоне L выполняется неравенство $-\varepsilon^{HO} \equiv W_e < W_{e0}$. Минимуму зависимости $\varepsilon_0(L)$ соответствует форма кластера-куба. Обнаружено существование таких интервалов L , для которых выполняется достаточно неожиданное неравенство $IP < W_0$.

Неравенство $IP < W_0$, казалось бы, противоречит хорошо известному эмпирическому факту: работа выхода W_0 для щелочных металлов примерно равна половине IP атома [14]. В этой связи принято считать, что IP произвольного кластера атомов (независимо от формы его поверхности) меняется в пределах $W_0 < IP(N) < IP(1)$. Однако конкуренция размерной составляющей в $W(L)$ и слагаемого $e^2/2C$ в выражении (17) может приводить к противоположному неравенству.

Недавно в масс-спектрометре [4] установлены предельно минимальные числа атомов N , для которых еще возможно существование стабильных заряженных кластеров золота Au_N^{2-} ($N > 27$), Au_N^{3-} ($N > 58$) и серебра Ag_N^{2-} ($N > 27$) при условии прилипания к ним 2-х и 3-х избыточных электронов. Эта задача обратная той, которая рассмотрена выше. Задано ΔN_e^* , а нужно найти соответствующее значение R (или N).

Для дальнейших вычислений использованы эмпирические данные $W_{e0} = 4.23$ (5.15), 4.23, 2.75 eV, $r_0 = 3.01, 3.02, 3.99a_0$, $\tau = 1134, 780, 191$ erg/cm² соответственно для Au, Ag и Na (здесь для простоты предполагалось равенство удельной поверхностной энергии и натяжения, которые на самом деле могут значительно отличаться [15]).

Формула Рэлея (1) дает примерно в 4–5 раз меньшие значения числа атомов, входящих в критический кластер: $N \approx 9$ и 6 для Au_N^{3-} и Ag_N^{2-} соответственно. Применение нашей модели к такой задаче заключается в поиске корня уравнения

$$IP^*(\Delta N_e^*, N) = -\varepsilon^{HO}(\Delta N_e^*, N) - \frac{e^2}{2C_{\text{eff}}(N)}(2\Delta N_e^* - 1) = 0. \quad (18)$$

При трактовке экспериментов по заряджению кластеров полезно использовать эффективную емкость $C_{\text{eff}} = R + \delta$. Введение небольшой величины δ обусловлено увеличением радиуса электронного зарядового облака. Впервые δ выделена при расчете поляризуемости в [16] и потенциала ионизации [17]. По результатам вычислений (в рамках модели стабильного желе) координат местоположения плоскостей изображений для различных кристаллографических поверхностей [18] можно построить усредненную зависимость $\delta(r_0) = 1.617 + 0.199(r_0/Z^{1/3} - 2.07)[a_0]$.

Необходимо отметить, что введение δ в (18) и (17) не является строгим. Формально эта процедура соответствует учету только хартриевской части δ/R^2 следующей размерной поправки разложения энергии по $1/R$. Однако решение (18) чувствительно к этой величине и малочувствительно к эффекту самосжатия кластера [8].

Выражение (3) с указанной модификацией для IP ($\Delta N_e < 0$) демонстрирует хорошую работоспособность при описании последовательных фотоионизационных актов больших кластеров Al_N в широком диапазоне $N = (2000, 32000)$ [19]. Введение $C_{\text{eff}} = R + \delta$ лишь слегка ослабляет монотонную размерную зависимость $IP(N)$ на рис. 1.

На рис. 3 приведена размерная зависимость $IP^*(\Delta N_e^*, N)$, вычисленная по (18) и (5). Пересечение ее с горизонтальной осью указывает на искомое значение N . Как видно из рис. 3, квазиклассическая

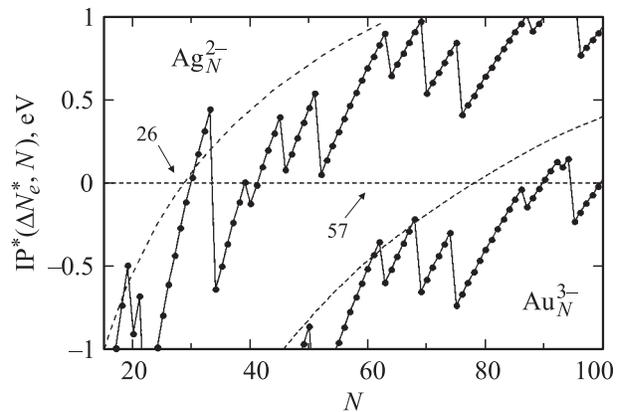


Рис. 3. Размерная зависимость потенциала ионизации (18) кластеров Au_N^{3-} и Ag_N^{2-} (сплошные линии). Квазиклассическая зависимость IP (3) обозначена штриховой линией. Стрелками указаны экспериментальные критические значения N .

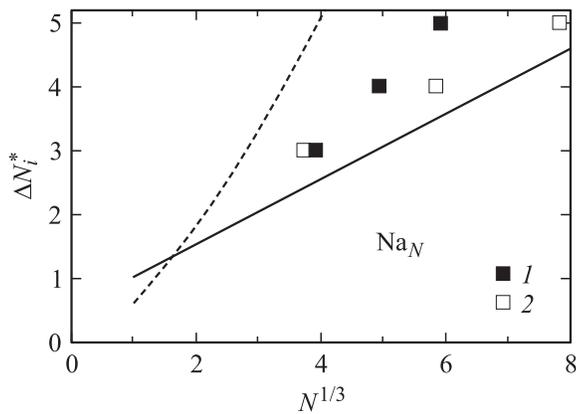


Рис. 4. Результаты вычислений для положительно предельно заряженных кластеров Na_N . Сплошная линия — квазиклассическая зависимость (8), пунктирная — результат Рэля; 1 — эксперимент, 2 — расчет.

зависимость (5) и учет квантования уровней в (18) дают лучшее согласие с экспериментом, чем формула Рэля. Заметим, что для Au_N^{3-} использовалось значение $W_{e0} = 5.15 \text{ eV}$, рекомендованное в [20]. Для Au_N^{2-} кластеры стабильны при $N > 20$. Однако если использовать другое значение $W_{e0} = 4.3 \text{ eV}$, решение (18) дает Au_{27}^{2-} и Au_{110}^{3-} . На особенности энергетики кластеров золота обращалось внимание еще в работе [21].

В заключение применим нашу схему вычислений к положительно заряженным кластерам Na_N^{n+} . В эксперименте [3] для $n = 3 \dots 5$ соответственно установлены числа $N = 64, 123, 208$. В нашей схеме $N \equiv N_i + \Delta N_i^*$ и $n \equiv \Delta N_i^*$. Для вычисления критических размеров используем формулы (8)–(10), в которых делаем замену $W_{e0} \rightarrow \epsilon^{HO}$, исключив μ_{e1} . Для Na $\epsilon_{\text{coh}} = 1.13 \text{ eV}$, $IP(1) = 5.14 \text{ eV}$.

На рис. 4 представлены результаты вычислений для Na. Для малых кластеров возможно развитие событий по схеме Рэля, в которой $|Q_R| \propto N^{1/2}$. Квазиклассика неустойчивости приводит к $eZ\Delta N_i^* \propto N^{1/3}$. Рассчитанные величины N критических кластеров завышены по сравнению с наблюдаемыми значениями. Используя для анализа результаты рис. 2, можно предположить, что заряженные кластеры-кубики преимущественно деформируются в „параллелепипеды“, изменяя размерность электронного газа. При этом спектр их ϵ^{HO} меняется не так существенно, как слабое, связанное с зарядением, благодаря росту емкости. При вытягивании кластера меняется также энергия когезии. На это указывают эксперименты по деформации точечных контактов: с уменьшением размерности прочность контактов значительно увеличивается [22]. Этими факторами можно объяснить различие расчетных и экспериментальной зависимости $\Delta N_i^*(N)$.

Список литературы

- [1] K. Sattler, O. Mühlbach, E. Recknagel. Phys. Rev. Lett. **47**, 3, 160 (1981).
- [2] U. Näher, S. Bjornholm, S. Frauendorf, F. Garcias, C. Guet. Phys. Rep. **285**, 245 (1997).
- [3] U. Näher, H. Göhlich, T. Lange, T.P. Martin. Phys. Rev. Lett. **68**, 23, 3416 (1992).
- [4] C. Yannouleas, U. Landman, A. Herlert, L. Schweikhard. Phys. Rev. Lett. **86**, 14, 2996 (2001).
- [5] D. Duft, H. Lebius, B.A. Huber, C. Guet, T. Leisner. Phys. Rev. Lett. **89**, 8, 084 503 (2002).
- [6] В.В. Батыгин, И.Н. Топтыгин. Современная электродинамика. Часть 1. Микроскопическая теория. Институт компьютерных исследований, Москва–Ижевск (2003).
- [7] I.T. Iakubov, A.G. Khrapak, L.I. Podlubny, V.V. Pogosov. Solid State Commun. **53**, 4, 427 (1985).
- [8] В.В. Погосов. ФТТ **37**, 9, 2807 (1995).
- [9] A. Kiejna, V.V. Pogosov. J. Phys.: Condens. Matter. **8**, 23, 4345 (1996).
- [10] D.M. Wood, N.W. Ashcroft. Phys. Rev. B **25**, 10, 6255 (1982).
- [11] В.П. Курбацкий, В.В. Погосов. ФТТ **46**, 4, 526 (2004).
- [12] A. Kawabata, R. Kubo. J. Soc. Jap. **21**, 1, 17 (1966).
- [13] W.A. de Heer. Rev. Mod. Phys. **65**, 3, 611 (1993).
- [14] K. Wong, S. Vongehr, V.V. Kresin. Phys. Rev. B **67**, 3, 035 406 (2003).
- [15] V.V. Pogosov, V.P. Kurbatsky. ЖЭТФ **119**, 2, 350 (2001).
- [16] D.R. Snider, R.S. Sorbello. Phys. Rev. B **28**, 10, 5702 (1983).
- [17] J.P. Perdew. Phys. Rev. B **37**, 11, 6175 (1988).
- [18] A. Kiejna, K.F. Wojciechowski. Metal Surface Electron Physics. Pergamon, Oxford (1996).
- [19] M.A. Hoffmann, G. Wrigge, B. von Issendorff. Phys. Rev. B **66**, 4, 014 404 (2002).
- [20] H.B. Michaelson. J. Appl. Phys. **48**, 11, 4729 (1977).
- [21] R. Garron. Ann. Phys. **10**, 9/10, 595 (1965).
- [22] N. Agraït, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek. Phys. Rep. **377**, 81 (2003).