

УДК 531.31

© 1997 г. В.Д. ЛАХНО

О КРИТИЧЕСКИХ РАЗМЕРАХ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрены состояния избыточных электронов в металлических кластерах. Показано, что состояние избыточного электрона в отрицательно заряженном кластере Me_n^- описывается системой самосогласованных нелинейных уравнений. Для металлических кластеров, составленных из атомов с отрицательным сродством к электрону, получена оценка критического размера отрицательно заряженного кластера. Показано, что рассмотренная модель приводит к согласующейся с экспериментом зависимости потенциала ионизации кластера от его размера.

В настоящее время отсутствуют достаточно надежные критерии образования отрицательно заряженных металлических кластеров. В данной работе для описания электронных состояний в металлических кластерах мы используем подход, развитый в работе [1] для расчета электронных состояний в легированных полупроводниках и металлах.

Рассмотрим избыточный электрон в отрицательно заряженном металлическом кластере как пробную частицу. С использованием подхода, основанного на теории функционала плотности, многочастичное уравнение Шредингера может быть заменено одночастичным уравнением Шредингера с эффективным потенциалом v_{eff} [2]. В случае металлического кластера система уравнений (40) из [1] принимает вид

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + [V_0(r) + v_{eff}(r) - W] \psi = 0, \quad (1)$$

$$v_{eff} = e\phi - v_{xc}, \quad (2)$$

$$\Delta \phi_e = 4\pi e |\psi|^2, \quad (3)$$

$$\Delta \phi = 4\pi e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} (\phi + \phi_e), \quad (4)$$

где m и e — масса и заряд электрона, n_0 — концентрация электрона в кластере, μ — химический потенциал электронов, $-W$ — энергия электрона. Входящий в уравнение Шредингера эффективный потенциал v_{eff} включает в себя обменно-корреляционный потенциал:

$$v_{xc} = \delta E_{xc}(\rho) / \delta \rho \quad (5)$$

(где $E_{xc}(\rho)$ — обменно-корреляционный функционал Коэна–Хюэнберга [2]) и электрический потенциал ϕ , создаваемый всеми ионами атома металла, входящими в состав кластера, и всеми электронами, за исключением избыточного электрона, ϕ_e — потенциал, создаваемый избыточным электроном, распределенным в пространстве с плотно-

стью $|\psi|^2$. Потенциал $V_0(r)$ имеет вид

$$V_0(r) = \begin{cases} -V_0, & r < R \\ 0, & r > R \end{cases} \quad (6)$$

где $V_0 > 0$ – разность энергий между энергией покоящегося электрона в вакууме и верхним заполненным состоянием электрона в металлическом кластере.

Ввиду электронейтральности кластера в отсутствие избыточного электрона потенциал ϕ тождественно обращается в нуль вне кластера:

$$\phi \equiv 0, \quad r \geq R. \quad (7)$$

Система уравнений (1)–(4) с граничным условием (7) полностью определяет состояние избыточного электрона в металлическом кластере.

Ниже мы ограничимся случаем

$$4\pi R^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} e^2 \gg 1, \quad (8)$$

который может реализоваться либо в кластерах с высокой концентрацией электронов, либо для кластеров достаточно большого радиуса. В дебаевском приближении, когда $\nu_{xc} = 0$, при выполнении условия (8) система уравнений (1)–(4) приобретает вид

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + [e\phi + |V_0(r)| - W] \psi &= 0, \\ \Delta \phi &= -4\pi e |\psi|^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Эта система при $V_0 = 0$ в точности совпадает с исследованной в работе [3]. Как показано в [3], для $V_0 = 0$ решение системы (9) существует лишь для таких кластеров, размер которых превышает некоторое критическое значение:

$$R \geq R_c = 4,091 \text{ [Å]}. \quad (10)$$

Учет конечности V_0 может существенно повлиять на полученную оценку. В частности, при достаточно большом значении V_0 критическое значение R_c может обратиться в нуль. Имеется, однако, целый ряд металлов: Be, Mg, Mn, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Rn, для которых заведомо существует отличный от нуля критический размер, поскольку они имеют отрицательное сродство к электрону. В этом случае условие (10) дает качественную оценку минимального числа атомов в отрицательно заряженном кластере. Для получения более точной оценки необходимо решение нелинейно краевой задачи (1)–(4), (7).

Отметим также, что система уравнений (1)–(4) может быть получена вариацией функционала свободной энергии рассматриваемой системы F . В частности, для системы уравнений (9) функционал F имеет вид

$$\begin{aligned} F = & \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla \psi|^2 dV - \frac{e^2}{2} \int_{\Omega} \frac{|\psi(r)|^2 |\psi(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV dV' + \\ & + \frac{e^2}{2} \int_{\Omega} \frac{|\psi(r)|^2 |\psi(r')|^2}{|\vec{R} - \vec{r}'|} dV dV' - \int |V_0(r)| |\psi(r)|^2 dV, \end{aligned} \quad (11)$$

где интегрирование во втором и третьем члене в правой части (11) ведется по объему кластера. Из (11), в частности, следует, что в пределе $R \rightarrow \infty$

$$F = F_{\infty} + e^2 / 2R, \quad (12)$$

где F_{∞} соответствует свободной энергии электрона в безграничной среде. Размерное уравнение для металлического кластера (12) находится в удовлетворительном согласии с экспериментом [4]. Более точные закономерности можно было бы получить из решения исходных уравнений (1)–(4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lakhno V.D.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 12. P. 7519.
2. *Hohenberg M., Kohn W.* // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864.
3. *Balabaev N.K., Lakhno V.D.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 240. P. 585.
4. *de Heer W.A.* // Rev. Mod. Phys. 1993. V. 65. № 3. P. 611.

Институт математических проблем биологии
Российской академии наук, Пущино