

ELECTRON PROPERTIES OF METALLIC CLUSTERS

V. K. IVANOV

The electron structure of microscopic metallic clusters is discussed. The simplest theoretical model which explains cluster quantum properties, in particular, the shell structure, is considered. Examples are given of the manifestation of electron system collective effects of clusters in processes of interaction of clusters with an electromagnetic field.

Кратко обсуждается электронная структура микроскопических металлических кластеров и рассматривается простейшая теоретическая модель, объясняющая их квантовые свойства, в частности оболочечную структуру. Приводятся примеры проявления коллективных свойств электронной системы в процессах взаимодействия кластеров с электромагнитным полем.

© Иванов В.К., 1999

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

В. К. ИВАНОВ

Санкт-Петербургский государственный технический университет

ВВЕДЕНИЕ

Исследования фундаментальных свойств нано-размерных структур – квантовых точек и ям, квантовых нитей, кластеров – в последние годы получили широкое развитие. Это связано в первую очередь с надеждами физиков и технологов по использованию результатов этих исследований для создания новых материалов с заданными механическими, электрическими, магнитными и оптическими свойствами, а также для разработки качественно новых микроэлектронных приборов (см., например, серию статей в "Соросовском Образовательном Журнале" [1–3]).

Среди микроскопических объектов большой интерес вызывают кластеры – образования, состоящие из различного числа атомов – от единиц до десятков и сотен тысяч, поскольку они занимают промежуточную область между отдельными атомами и твердым телом и соответственно проявляют свойства, отличные от тех и других. Их физические характеристики существенно зависят от сорта входящих в них атомов, от их числа N , причем сглаживание такой зависимости с ростом N свидетельствует о переходе материала из кластерного состояния в объемное. Именно понимание закономерности изменения этих свойств позволяет получить не только фундаментальные знания о веществе, но и в дальнейшем использовать их в прикладных целях.

Свойства микрочастиц вещества как в свободном состоянии, так и в различных средах интересовали физиков еще на заре классической физики, когда изучались их механические и оптические свойства. Достаточно вспомнить исследования процессов конденсации и испарения, свойств композитных и дисперсных сред и др. Однако именно в последние 10–15 лет исследование малых атомных комплексов, как экспериментальное, так и теоретическое, вышло на качественно новый уровень. Это связано с тем, что экспериментаторы сумели получать пучки кластеров определенного состава, массы, заряда и изучать структуру и различные процессы с участием практически отдельного кластера. В настоящее время получены и исследуются кластеры самого разнообразного состава, начиная от простых, однородных по строению до содержащих сложные, многоатомные молекулы. При этом обнаружены новые удивительные структуры, в частности новые аллотропные формы существования вещества, среди которых наибольший интерес

представляют углеродные модификации – фуллерены [3].

Среди кластеров простых веществ особое место занимают металлические кластеры [4, 5]. Пристальное внимание к ним объясняется особенностями их электронной структуры, с одной стороны, а с другой – относительной простотой их получения для экспериментальных исследований. При этом оказалось, что экспериментальное изучение их электронной структуры, оптических свойств, процессов взаимодействия между собой и с другими частицами, процессов их образования и распада сопровождается применением к ним достаточно наглядных теоретических моделей и уже существующих методов расчетов в теории многих тел [6–9].

Началом современного этапа физики металлических кластеров можно считать открытие оболочечной электронной структуры у кластеров щелочных и редкоземельных металлов [6, 7], которая во многом напоминает оболочечную структуру атомных ядер. Обнаружена она была экспериментально, когда измерили зависимость свойств металлических кластеров от количества атомов N в кластере. Так, для кластеров щелочных металлов, например Na, были найдены объекты, обладающие наибольшей устойчивостью, то есть оказалось, что кластеры с некоторыми магическими числами $N = 8, 18, 20, 34, 40, \dots$ имеют наибольшую энергию связи. Этот факт и был положен в основу представлений об электронной структуре кластера, поскольку хорошо известно, что среди атомов и атомных ядер наиболее устойчивыми оказываются те системы, у которых определенные уровни энергии (оболочки) были заполнены. Таким образом, на основании экспериментально полученной зависимости электронной структуры металлических кластеров от числа атомов N был сделан вывод об определенном сходстве внутренней структуры металлических кластеров, атомов и атомных ядер, обнаруживающих периодический характер изменения свойств с ростом числа частиц. Практически одновременно с первыми экспериментальными результатами существование электронных оболочек в многоатомных кластерах было получено теоретически. В основу теоретического подхода было положено свойство валентных электронов металла покидать свои атомы (делокализоваться) и образовывать зону проводимости. Оказалось, что именно эти обобществленные электроны ответственны за подобную энергетическую структуру кластера. Более того, их поведение определяет большинство необычных коллективных свойств кластеров.

В настоящее время оболочечная модель электронной структуры кластеров считается общепринятой, получила подтверждение в теоретических и экспериментальных исследованиях металлических кластеров, содержащих от нескольких единиц до тысяч атомов [6–9].

КАЧЕСТВЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЕ

Какие имеются физические основания для использования оболочечной модели?

Хорошо известно, что энергетическое состояние электронов изолированного атома, поле которого в первом приближении можно считать центрально-симметричным, определяется набором квантовых чисел (в пренебрежении спином электрона): главным квантовым n , орбитальным квантовым l и магнитным квантовым m . Электроны, находящиеся в состояниях с одинаковыми значениями n и l , имеют одинаковые энергии и образуют оболочку (или подоболочку). Эти оболочки достаточно хорошо разделены пространственно и энергетически (рис. 1). При сближении двух атомов электронная структура каждого из них преобразуется: дискретные уровни энергии сдвигаются, расщепляются, группируются. Часть электронов, находящихся на верхних уровнях, может обобществляться (рис. 1), при этом они двигаются по всему объединенному объему двух атомов. Когда число атомов увеличивается, то увеличивается число обобществленных электронов. В бесконечно большом твердом теле образуется зона проводимости, в пределах которой электроны могут обладать любой энергией (сплошной спектр) и ведут себя подобно свободным частицам. В кластерах же, имеющих конечные и достаточно малые размеры, эти электроны находятся в ограниченном пространстве, определяемом областью расположения положительно заряженных ионов. Последние создают потенциальную яму с достаточно сложным профилем (рис. 1), в которой, следуя квантовой механике, образуется новая система дискретных уровней. Энергетический спектр обобществленных электронов определяется размерами и формой кластера и взаимным расположением атомов в нем. Когда все состояния определенного уровня энергии заполняются электронами (образуется замкнутая оболочка), кластер представляет собой наиболее компактную систему с наибольшей энергией связи.

Предположение о полной делокализации валентных электронов атомов в кластере вполне согласуется с результатами точных расчетов, которые показали, что межатомные расстояния, соответствующие

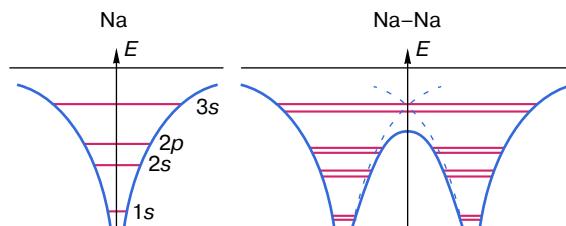


Рис. 1. Упрощенная схема энергетических уровней изолированного атома Na и кластера из двух атомов натрия

равновесным положениям атомов в металлических кластерах, например 3,5–4 ат. ед.¹ для Na–Na, меньше среднего радиуса наружной 3s-оболочки изолированного атома Na $\langle r \rangle = 4,21$ ат. ед. Это означает, что 3s-электроны натриевого кластера становятся общими для всех его атомов, так как их волновые функции перекрываются в значительной области. При этом валентные электроны атомов щелочных металлов можно считать слабосвязанными по сравнению с электронами внутренних оболочек. Так, например, потенциалы ионизации наружной 3s- и следующей за ней внутренней 2p-оболочек атома Na равны соответственно 5,21 и 47,29 эВ. Таким образом, валентные электроны достаточно хорошо отделены от глубоких электронов и могут быть рассмотрены от них отдельно как частицы, распространяющиеся в потенциальном (электрическом) поле, созданном ядрами и внутренними электронами.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ. МОДЕЛЬ ЖЕЛЕ

Строгие квантово-химические расчеты с учетом конфигурации ионной решетки проводились только для очень маленьких кластеров (с числом атомов $N = 3–8$) [6]. Результаты этих работ показали, что электронная структура действительно зависит от геометрии ионного остова (то есть системы ионов с заполненными внутренними электронными оболочками). Однако для больших N многоцентровая задача с точным учетом взаиморасположения ионов становится трудноразрешимой и для ее решения необходимо использовать приближенные методы теории многих тел, которые бы адекватно описывали основные свойства кластеров.

В большинстве современных теоретических подходов используется модель желе [6–9], суть которой состоит в том, что кластер, содержащий N атомов, принято рассматривать как две квазинезависимые подсистемы: систему валентных электронов и систему положительных ионов остова. Обобществленные валентные электроны движутся в среднем поле, создаваемом всеми ионами кластера. В первом приближении можно не учитывать сложную ионную структуру кора, заменив положительные ионы остова усредненным фоном нескомпенсированного заряда, считая его распределение $n(r)$ однородным и сферически-симметричным (рис. 2). В рамках обычной электростатики нетрудно сосчитать потенциал, создаваемый равномерно заряженным шаром радиуса R (рис. 2) в зависимости от расстояния до центра шара r :

¹Атомная единица (ат. ед.) длины равна радиусу Бора $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-9}$ см.

$$V(r) = \begin{cases} \frac{Ne^2}{2R} \left(3 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right), & r \leq R, \\ \frac{Ne^2}{r}, & r > R. \end{cases}$$

Здесь Ne – полный заряд шара (в случае одновалентных щелочных металлов число свободных электронов равно числу атомов в кластере N), радиус кластера R рассматривается как параметр теории и меняется в зависимости от числа содержащихся в нем атомов N по закону $R = r_s N^{1/3}$, где r_s – среднее расстояние между атомами в объемном металле.

В рамках такой модели обобществленные электроны находятся в центральносимметричном поле, в котором, следуя квантовой механике, энергетическое состояние частицы, так же как и в атоме, характеризуется тремя квантовыми числами: n_r , l , m . Здесь только главное квантовое число n обычно заменяется на радиальное квантовое число n_r , которое связано с первым соотношением $n = n_r + l$. Электроны с одинаковыми значениями n_r и l имеют одинаковые энергии и образуют оболочку (или подоболочку). В случае, когда число атомов в кластере N соответствует заполнению очередной электронной оболочки, энергия связи системы увеличивается, подобно потенциальному ионизации в атомах с замкнутыми оболочками. Однако порядок следования уровней в металлических кластерах существенно иной, чем в атомах. Основное отличие потенциала, в котором движутся электроны в кластере, состоит в том, что диаметр “ядра” R (положительного кора) металлического кластера сравним с общим размером кластера. Кроме того, отсутствует сингулярность потенциала $1/r$ в начале координат, то есть обращение его в бесконечность при $r \rightarrow 0$. В силу этого более выгодными становятся уровни энергии электронов с большими орбитальными моментами l и порядок следования оболочек ближе к заполнению энергетических уровней в ядрах. При этом размеры электронного облака могут существенно превышать размеры ионного кора, что особенно заметно для металлических кластеров с небольшими N . Таким образом, металлические кластеры обладают электронной шубой, которая экранирует

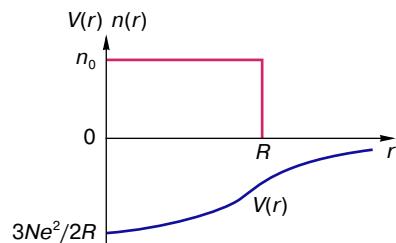


Рис. 2. Плотность распределения положительно-го заряда $n(r)$ и создаваемый им потенциал $V(r)$ для металлического кластера в рамках обычной модели желе

клuster от внешних воздействий. Именно поэтому делокализованные электроны, образующие оболочки, и определяют свойства металлических кластеров как квантовой системы.

Вообще говоря, электроны, помещенные в подобную потенциальную яму, не свободны, а взаимодействуют друг с другом, поэтому средний потенциал, действующий на отдельный электрон, отличается от потенциала, создаваемого только положительным кором (рис. 2). Учет межэлектронного взаимодействия приводит к изменению электронного спектра, однако, как и в случае атомов, энергии одночастичных состояний приблизенно можно характеризовать теми же квантовыми числами, если сферичность кластера остается достаточно высокой.

В рамках модели желе были проведены многочисленные расчеты электронной структуры металлических кластеров, в том числе и с учетом взаимодействия между валентными электронами [6–9] (см., например, рис. 3, 4). Они впервые позволили объяснить факт наибольшей устойчивости кластеров щелочных металлов с магическими числами атомов, при которых энергия связи кластера возрастает. Эти магические числа, равные $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, \dots$, соответствуют заполнению ядерных электронных оболочек [6–9]: $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^{14}, 2p^6, 1g^{18}, 2d^{10}, 1h^{22}, \dots$, где числа 1, 2, ... обозначают радиальное квантовое число n_r , буквы s, p, d, f, g, h, \dots соответствуют орбитальным числам $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, а числа над буквами показывают возможное число электронов в оболочке. При этом оказалось, что основные свойства металлических кластеров удовлетворительно описываются сферической моделью ионного остова, хотя форма многих из них и отличается от формы заряженного шара.

Конечно, подобный подход не лишен недостатков с точки зрения чисто микроскопической теории, так как помимо сделанных оправданных приближений многие вычисления содержат эмпирические параметры, например среднее расстояние между атомами в металлическом кластере. Важным этапом в теоретическом исследовании является также исходный выбор конфигурации равновесного основного состояния системы частиц. Характер взаимного расположения атомов должен существенно изменять энергию электронной системы, и при этом решетка кластера конечного размера может иметь структуру, отличную от структуры объемного материала, поскольку роль приповерхностного слоя значительно выше, да и возникновение электронных оболочек, распределение электронной плотности могут влиять на ионную плотность и перераспределять ее.

Чтобы учесть это обстоятельство, в рамках модели желе вводят более сложное слаженное распределение плотности положительного заряда и затем варьируют параметры этой функции для того, чтобы найти такую, при которой достигается минимум полной энергии кластера. В предельном случае рассматривается так называемая оптимизированная

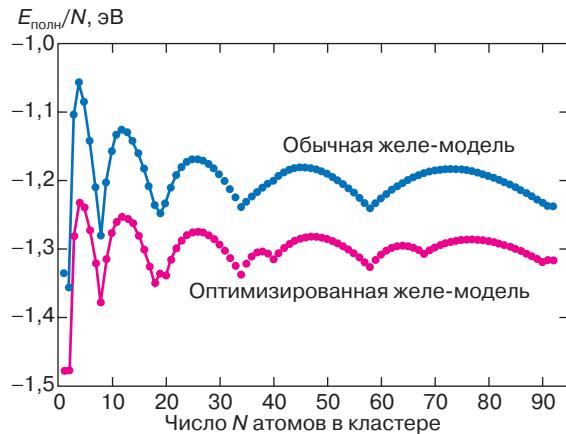


Рис. 3. Полная энергия кластера, приходящаяся на один атом $E_{\text{полн}}/N$ как функция размера кластера. Приведены результаты вычислений по обычной и оптимизированной моделям желе

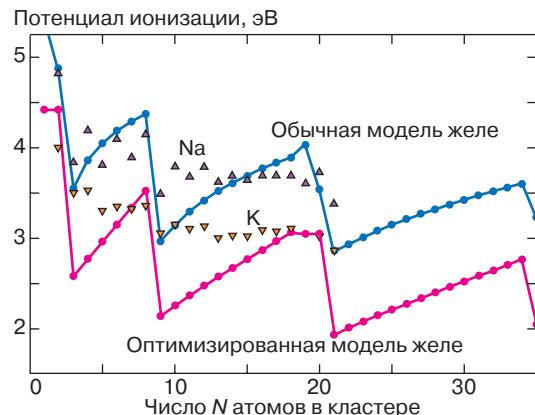


Рис. 4. Одноэлектронные потенциалы ионизации, рассчитанные в рамках обычной и оптимизированной желе-модели, и экспериментальные данные для натриевых и калиевых кластеров

модель желе, в которой эта функция вообще не задается, а подбирается в соответствии с плотностью электронов при условии абсолютного минимума полной энергии. Для достижения этого условия оказалось [8, 9] необходимым, чтобы в каждой точке кластера электронная и ионная плотности были в точности одинаковы. Интересно отметить, что при этом прямое электростатическое взаимодействие между электронами полностью компенсируется электростатическим взаимодействием с положительным зарядом. Единственной силой, которая удерживает подобный кластер, является обменное взаимодействие между электронами. Такая модель, описывающая как бы идеальное желе положительно заряженного кора, дает нижние границы в определении энергетической структуры металлических кластеров. Она определила исключительно важную роль обменного взаимодействия между обобществленными электронами в стабильности кластеров,

хотя не может претендовать на полное описание реальной кластерной системы.

На рис. 3 и 4 приведены результаты некоторых вычислений в рамках модели желе и экспериментальные данные для полной энергии и одноэлектронных потенциалов ионизации кластеров Na и K.

ГИГАНТСКИЕ РЕЗОНАНСЫ В СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ

Делокализованные электроны в металлическом кластере определяют не только его структуру, но и характер поведения кластера в процессах взаимодействия со внешними полями. В этих процессах наиболее интересной особенностью, вызывающей в последнее время повышенный интерес экспериментаторов и теоретиков, оказались сильные коллективные эффекты в электронной системе, определяющие реакцию кластера на внешнее возмущение.

Так, в результате исследований процессов взаимодействия металлических кластеров с электромагнитным полем, которые интенсивно проводятся в последние годы, было обнаружено, что в спектрах поглощения электромагнитной энергии наблюдаются гигантские максимумы – резонансы [6]. Эти резонансы связаны с возбуждением коллективных колебаний электронной системы, аналогичных плазменным колебаниям электронного газа в плазме и макроскопических металлических телах [4, 5]. Появление аналогичных возбуждений для микротел не является очевидным, поскольку плазменные колебания отсутствуют для отдельных атомов металлов. Очевидно, что появление подобных резонансов в микроскопических кластерах говорит о сильном взаимодействии между обобществленными электронами, что было в дальнейшем подтверждено конкретными теоретическими расчетами оптического отклика металлических кластеров [6–9].

Хорошо известно, что если металлическую частицу поместить в статическое электрическое поле, то происходит смещение электронной плотности относительно положительных ионов, то есть она поляризуется. Причем наведенный дипольный момент частицы \vec{p} пропорционален электрическому полю \vec{E} (при относительно слабых напряженностях поля):

$$\vec{p} = \alpha \vec{E},$$

где коэффициент α – статическая поляризуемость. Она имеет размерность объема и для проводящей сферы радиуса R

$$\alpha = R^3.$$

Если поместить такую сферу в переменное электромагнитное поле частоты ω , то электронная плотность начнет колебаться относительно положительного заряда с частотой вынуждающей силы. При совпадении частоты внешнего поля и собственных коллективных колебаний системы получаем резкое усиление колебаний (резонансный отклик) и как

следствие усиление поглощения падающей энергии поля. Эти собственные колебания электронной системы носят название плазменных (их возбуждение иногда называют плазмоном), их частота (частота Ми) связана с плотностью электронов n и в рамках классической физики для проводящей сферы определяется как

$$\Omega = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{3m}},$$

где e и m – заряд и масса электрона соответственно.

Оказалось, что в микроскопических металлических кластерах, поведение которых определяется квантово-механическими законами, появляются аналогичные коллективные моды колебаний и их возбуждение определяет спектр фотопоглощения кластеров. Плазменные колебания проявляются в виде гигантских резонансов – мощных максимумов в сечении фотопоглощения. Большинство экспериментальных измерений оптических характеристик металлических кластеров было проведено в диапазоне длин волн 452–635 нм [6, 7]. Особенно пристальное внимание привлекают кластеры с замкнутыми оболочками ($N = 8, 20, 40$), обладающие сферической симметрией, поскольку именно для них сравнение расчетных и экспериментальных значений статической и динамической, то есть зависящих от частоты падающего излучения, дипольной поляризуемостей является одним из лучших способов проверки применяемой теории и адекватного понимания физики явления.

Квантово-механические расчеты оптического отклика металлических кластеров в рамках одиночастичных представлений (которые учитывают обычно только статическое взаимодействие между электронами) показывают, что основной вклад в сечение фотопоглощения дает дискретный спектр, который представляет собой набор линий поглощения различной интенсивности. При этом никакого следа плазменных коллективных возбуждений эти расчеты не обнаруживают. Только учет корреляционного динамического взаимодействия между делокализованными электронами приводит к появлению нового возбуждения, которое вбирает в себя основную интенсивность спектра поглощения и проявляется в виде гигантского дипольного резонанса. Так, обычно его вклад составляет от 60 до 90% полного сечения фотопоглощения или, как говорят, полной суммы сил осцилляторов. Это доказывает, что мы имеем дело с коллективным возбуждением электронов и, хотя по своей физической природе оно аналогично плазменным колебаниям электронного газа в металлах, плазмон в микроскопических кластерах, однако, возбуждается при частотах, отличных от тех, которые предсказываются классической теорией Ми. Более того, в кластерах он часто представляет собой набор различных мод колебаний, то есть имеет более сложную структуру, чем в

макроскопических образцах. В этом случае говорят о расщеплении плазменного резонанса, которое может происходить в силу двух причин. Одна практически чисто классическая и связана с несферичностью кластеров, что приводит к различным частотам колебаний в зависимости от ориентации кластера и что более справедливо для кластеров с незамкнутыми оболочками. Другая причина квантово-механическая, она состоит во взаимодействии коллективного уровня возбуждения с одночастичными дискретными уровнями энергии. Это приводит к тому, что даже для сферически-симметричных кластеров гигантский резонанс приобретает достаточно сложную форму (рис. 5).

Отметим, что в современных расчетах обычно не учитываются механизмы, приводящие к затуханию плазменных колебаний, то есть пренебрегается шириной резонансов, в то время как в экспериментах наблюдается весьма широкая резонансная линия поглощения. Имеются несколько возможных причин появления ширины резонанса. Основная состоит в том, что характерная температура экспериментально получаемых кластеров достаточно велика, поэтому тепловые колебания ионного остова приводят к изменению суммарного потенциала и как следствие – к сдвигу энергетических уровней, изменению поляризуемости кластера и других параметров, влияющих на возбуждение резонанса. Это взаимодействие электронной системы с колебаниями остова приводит к существенному уширению линии поглощения.

Итак, появление в спектре фотопоглощения металлических кластеров коллективных резонансов, причем уже у кластеров, содержащих удивительно небольшое число атомов $N = 3-6$ [6, 7], говорит о сильном динамическом (иногда называемом корреляционным) взаимодействии между делокализованными электронами.

ВМЕСТО ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Мы коснулись только части наиболее интересных вопросов, посвященных электронной структуре металлических кластеров и особенностей ее проявления (в виде гигантских резонансов) в процессах фотопоглощения. В настоящее время помимо взаимодействия с электромагнитным полем интенсивно исследуются многие другие процессы, такие, как распад кластеров под действием внешних возмущений, упругое и неупругое рассеяние электронов и других частиц, процессы фотоэмиссии и тормозного излучения, перезарядки и ионизации и др. Большинство этих процессов определяется особенностями электронной системы кластеров и ее коллективными свойствами. Исследования положительных и отрицательных ионов металлических кластеров показывают, как изменяются эти свойства в зависимости от зарядового состояния вещества. В частности, энергия возбуждения и интенсивность плазменных колебаний электронной системы весьма чувстви-

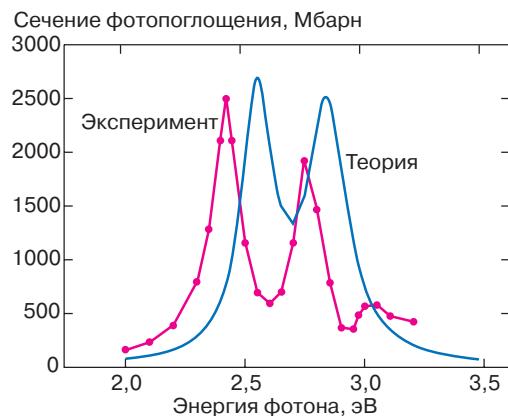


Рис. 5. Расщепленный гигантский резонанс (плазмон) в спектре фотопоглощения кластера Na_{20} . Сравнение сечений фотопоглощения (величина, характеризующая вероятность поглощения), полученных в эксперименте и теории

тельны к заряду кластера, например в отрицательных ионах энергия их возбуждения сдвигается в область сплошного спектра.

Изменчивость и разнообразие свойств кластеров делают эту область физики увлекательной и многообещающей для ее дальнейших приложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Демиховский В.Я. Квантовые ямы, нити, точки: Что это такое? // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 5. С. 80–86.
2. Борисенко В.Е. Наноэлектроника – основа информационных систем XXI века // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 5. С. 100–104.
3. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 1. С. 92–99.
4. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 366 с.
5. Непижко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наук. думка, 1985. 246 с.
6. De Heer W.A. // Rev. Mod. Phys. 1993. Vol. 65. P. 611.
7. Brack M. // Ibid. P. 677.
8. Ivanov V.K., Ipatov A.N. Many-Body Calculations for Metallic Clusters Using the Jellium Model // Correlations in Clusters and Related Systems / Ed. J.-P. Connerade. Singapore: World Sci., 1996. P. 141.
9. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А. // ЖЭТФ. 1996. Т. 109. С. 902.

* * *

Вадим Константинович Иванов, доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного технического университета, член редколлегии общеевропейского журнала "Journal of Physics. B", член Отделения атомной и молекуллярной физики Европейского физического общества. Область научных интересов – теория многих тел, физика многоэлектронных атомов, ионов, кластеров и процессов с их участием. Автор более 150 научных работ.