

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Исследование распределения плотности заряда в малых кластерных ионах Ar_{13}^+ и Ar_{19}^+ Ю. Г. Коробова^a, А. Е. Иешкин, В. С. Черныш*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физической электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: ^akorobovajg@yandex.ru*

Статья поступила 27.10.2016, подписана в печать 16.01.2016.

В настоящей работе из первых принципов проведены исследования атомной и зарядовой структуры малых кластеров и кластерных ионов, состоящих из 13 и 19 атомов аргона. Получено, что для таких кластеров более энергетически предпочтительной является икосаэдрическая атомная структура. Расчеты показывают, что при удалении одного электрона из кластера избыточный положительный заряд распределен в основном по поверхности образованного кластерного иона.

Ключевые слова: кластеры аргона, кластерные ионы, распределение заряда, исследования из первых принципов.

УДК: 539.199. PACS: 36.40.–с.

Введение

Геометрическая и электронная структуры кластеров и кластерных ионов благородных газов в последние годы активно исследуются как экспериментально, так и теоретически [1–3]. Кластеры занимают промежуточное положение между атомарным состоянием вещества и твердотельным и, таким образом, отражают эволюцию физических свойств от свойств одиночных атомов к характеристикам объемного вещества. С этой точки зрения фундаментальный интерес представляет понимание закономерностей изменения параметров, обусловленных размером свободного кластера как самостоятельного объекта.

С другой стороны, взаимное расположение атомов в кластере, его форма и размер, распределение заряда в кластерном ионе влияют на характеристики взаимодействия газовых кластерных ионов между собой и с поверхностью твердых тел. Например, как показано в [4], площадь взаимодействия кластера с поверхностью, вычисленная как площадь поперечного сечения налетающего кластера с учетом его формы, определяет глубину проникновения составляющих кластера в вещество. Этот эффект необходимо учитывать при оценке толщины дефектных слоев, создаваемых на поверхности при ее обработке кластерными ионами [5].

Экспериментально методом масс-спектрометрии [6] и теоретически методом молекулярной динамики [7] было показано, что в распределении кластеров и кластерных ионов благородных газов по размеру число атомов в наиболее устойчивых структурах подчиняется закону так называемых магических чисел. Такие магические числа соответствуют полному заполнению оболочек гранцентрированной

кубической кристаллической решетки (ГЦК) или икосаэдрической упаковки, имеющей ось симметрии пятого порядка и не соответствующей регулярной кристаллической структуре [8]. Было показано [9], что если число атомов в кластере близко к 750 или превышает это значение, то происходит переход от икосаэдрической к ГЦК-структуре, характерной для конденсированного состояния почти всех благородных газов (кроме гелия) [10].

Результаты экспериментальных исследований атомной и электронной структур заряженных кластеров противоречивы. Масс-спектры ионизированных кластеров аргона, содержащих до 100 атомов [11], интерпретировались в предположении заряженного ядра Ar_2^+ , окруженного нейтральными атомами. Измерение фотопоглощения свидетельствовало о наличии хромофора Ar_3^+ в кластерах размером до 13 атомов [12]. На основании определения красного смещения фотопоглощения в [13] сделаны выводы о присутствии тетрамера Ar_4^+ в кластерах с числом атомов больше 5.

По данным моделирования зарядовой структуры кластеров ионов методами двухатомных фрагментов в молекулах, в котором электронная и зарядовая структуры иона рассматриваются как комбинация всех возможных сочетаний электронной и зарядовой структур взаимодействующих атомных пар в кластере (diatomic-in-molecules — DIM) [14] и Монте-Карло [15], в случае однозарядного кластерного иона заряд сосредоточен на трех центральных атомах кластера. При этом длина связи в таком ядре сокращается от значения 3.76 Å для нейтрального кластера до значений 2.45–2.99 Å. Последний вывод подтверждается моделированием с помощью теории функционала электронной плотности (DFT) заря-

женных четырехатомных кластеров Ar_4^+ [16]. Предполагается, что это происходит в результате удаления электрона с антисвязывающей орбитали [17]. Кроме того, при этом внешние атомы кластера поляризуются, вызывая дополнительные силы притяжения и изменяя равновесную форму кластера. Целью настоящей работы было проведение исследований из первых принципов зарядовой структуры малых кластерных ионов аргона.

1. Методика исследований

В настоящей работе рассматривались изолированные Ar-кластеры, состоящие из 13 и 19 атомов в вакууме при нулевой температуре. Исследования из первых принципов проводились в рамках теории функционала электронной плотности с использованием метода PAW [18], реализованного в программном пакете VASP [19]. Уравнения Кона–Шема решались в приближении сверхрешетки с наложенными периодическими граничными условиями в базе плоских волн. Для того чтобы избежать взаимодействия кластера с его образом, полученным в результате трансляции, размеры сверхрешетки были выбраны такими, чтобы расстояние между атомами внешней оболочки кластера и его образа составляло 15 Å. Обменное взаимодействие и корреляционные эффекты учитывались в рамках приближения локальной плотности (LDA) [20, 21]. Энергия обрезания плоских волн была выбрана 350 эВ. Интегрирование в зоне Бриллюэна, соответствующей атомной структуре исследуемых кластеров, проводилось методом Монкхорста–Пака [22] в k -сетке $1 \times 1 \times 1$. Релаксация атомной структуры проводилась с использованием квазиньютоновского алгоритма до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не становились меньше 0.01 эВ/Å. Тестовые расчеты показали, что выбранные параметры обеспечивают достаточную надежность полученных результатов.

В качестве первого шага были проведены самосогласованные расчеты, включающие атомную релаксацию атомной структуры электрически нейтральных кластеров Ar_{13} и Ar_{19} . Полученные из этих расчетов параметры атомной, зарядовой и электронной структур были использованы как входные данные для последующих расчетов кластерных ионов Ar_{13}^+ и Ar_{19}^+ . При исследовании атомной, электронной и зарядовой структур кластерных ионов аргона в гамильтониане учитывалось дипольное взаимодействие в кластере, учет которого является необходимым при исследовании малых кластеров аргона, как показано в работе [14]. Расчеты проводились с теми же параметрами, что и для нейтральных кластеров, при этом число электронов в системе уменьшалось на 1.

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М. В. Ломоносова [23].

2. Результаты и их обсуждение

В качестве первого шага были проведены исследования атомной структуры нейтральных (Ar_n^0 , где $n = 13$ и 19) и однократно положительно заряженных кластеров аргона (Ar_n^+ , где $n = 13$ и 19) и их стабильности. В работе [14] теоретически определены наиболее устойчивые атомные конфигурации для кластерных ионов аргона, которые были взяты в настоящей работе в качестве исходных атомных конфигураций. Они представляют собой икосаэдрические структуры [8]. Однако поскольку из теории известно, что при низких температурах в конденсированном состоянии аргон имеет ГЦК-структуру, то в качестве первого приближения подобная ГЦК-структура также была выбрана для рассматриваемых кластеров. Числа 13 и 19 — магические, соответствующие заполнению атомных оболочек как для икосаэдрических, так и для ГЦК-структур; кроме того, исследования [14] тоже указывают на кластерные ионы с таким числом атомов как на относительно стабильные, поэтому для исследования были выбраны эти размеры кластеров. Модели ГЦК и икосаэдрической атомных структур показаны на рис. 1, а, б на примере кластера Ar_{13} .

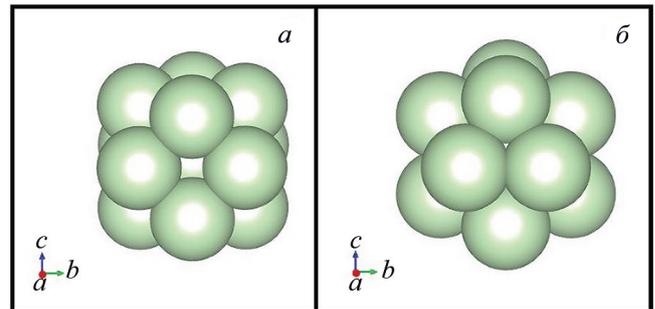


Рис. 1. Атомная структура кластера Ar_{13} : а — ГЦК; б — икосаэдрическая структура

Как показали расчеты, икосаэдрическая упаковка является энергетически более выгодной, чем ГЦК. Разница в полных энергиях кластеров составила $\Delta E = 61.05$ мэВ и $\Delta E = 38.11$ мэВ для Ar_{13} и Ar_{19} соответственно. Кроме того, в икосаэдрической структуре минимальное расстояние между атомами аргона в кластере на 2 и 4% меньше, чем для случая ГЦК-упаковки, для 13 и 19 атомных кластеров соответственно.

Далее была исследована атомная структура однократно заряженных кластерных ионов аргона. Исследования показывают, что при внесении положительного заряда в систему икосаэдрическая упаковка остается более плотной (минимальное расстояние между атомами аргона в кластере на 4% меньше, чем для ГЦК для случаев 13 и 19 атомов в кластере) и более энергетически выгодной: $\Delta E = 25.62$ мэВ и $\Delta E = 64, 59$ мэВ для 13 и 19 атомных кластеров соответственно. Кроме того, минимальные расстояния между ато-

мами в кластерных ионах оказались меньше, чем аналогичные расстояния в нейтральных кластерах (табл. 1). Результаты наших исследований из первых принципов атомной структуры нейтральных кластеров и кластерных ионов согласуются с результатами [14], полученными методом DIM.

Таблица 1
Минимальное расстояние между атомами (Å) в нейтральных (Ar_n^0) и положительно заряженных (Ar_n^+) кластерах аргона

| Кластер | Ar_n^0 | Ar_n^+ |
|--------------------|----------|----------|
| Ar_{13} ГЦК | 3.46 | 3.38 |
| Ar_{13} икосаэдр | 3.38 | 3.30 |
| Ar_{19} ГЦК | 3.48 | 3.47 |
| Ar_{19} икосаэдр | 3.35 | 3.33 |

Внесение положительного заряда $+1e$ в систему, т.е. удаление из нее одного электрона, приводит к тому, что такой кластерный ион оказывается намного менее выгоден энергетически по сравнению с нейтральным (табл. 2). Это связано с тем, что для кластеров, состоящих из такого маленького количества атомов, заряд в один электрон является очень существенным по величине.

Таблица 2
Стабильность кластерного иона аргона относительно нейтрального иона аргона (ΔE — разница полных энергий заряженного и нейтрального кластеров аргона)

| Кластер | ΔE , мэВ |
|--------------------|------------------|
| Ar_{13} ГЦК | 11.4 |
| Ar_{13} икосаэдр | 11.4 |
| Ar_{19} ГЦК | 10.6 |
| Ar_{19} икосаэдр | 10.7 |

Интересно отметить, что заряженный кластер приобретает значительный магнитный момент $0.85\mu_B$ для обеих конфигураций Ar_{13}^+ и $0.86\mu_B$ и $0.87\mu_B$ для ГЦК и икосаэдрической структуры кластеров Ar_{19}^+ . Это связано с тем, что удаление одного электрона из кластера приводит к нарушению баланса между спиновыми состояниями электронов в системе и появлению неспаренного электрона. Тот факт, что величины магнитного момента практически одинаковы для различных атомных структур и числа атомов в кластере, косвенно подтверждает, что причина его возникновения — это наличие в системе одного неспаренного электрона.

Следующим шагом были рассчитаны плотности распределения заряда в рассматриваемых нейтральных кластерах и соответствующих им кластерных ионах. Для случая многоатомных систем заряд в один электрон не является настолько значимым по величине, чтобы можно было легко обнаружить разницу в распределениях заряда между нейтральным кластером и однократно заряженным кластерным

ионом. Поэтому с целью облегчения проведения анализа распределения плотности заряда в кластерном ионе мы исследовали распределение некомпенсированного заряда, т.е. разницы между распределением плотности заряда в нейтральном кластере и кластерном ионе.

Проведенные исследования показывают, что такой некомпенсированный заряд распределен в основном по поверхности кластера, оставляя заряд центральных атомов неизменным по сравнению с нейтральным кластером для обоих случаев Ar_{13}^+ и Ar_{19}^+ .

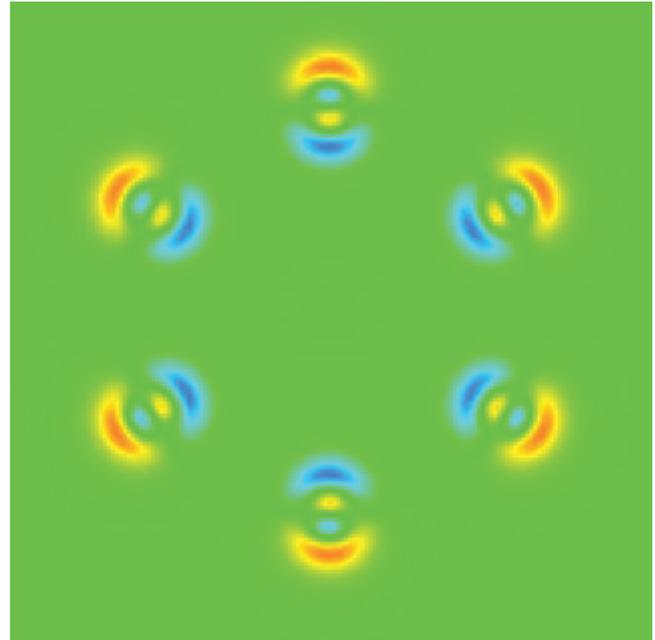


Рис. 2. Разница распределений плотности заряда в плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ в нейтральном кластере Ar_{13}^0 и однократно заряженном Ar_{13}^+ . Зеленый цвет соответствует нулевому заряду

На рис. 2 на примере кластерного иона Ar_{13}^+ представлено распределение плотности избыточного заряда в кластере с ГЦК-структурой. Как видно, избыточный положительный заряд распределен по поверхности кластера, в то время как центральные атомы не приобретают дополнительного заряда в процессе ионизации кластера. Перераспределение заряда в системе сопровождается перераспределением плотности электронных состояний: удаление одного электрона приводит к появлению незаполненных состояний выше уровня Ферми для p -состояний атомов аргона на поверхности кластерного иона и уширению p -состояния.

Заключение

В настоящей работе методом теории функционала электронной плотности проведено исследование атомной и зарядовой структуры малых кластеров и кластерных ионов инертных газов на примере Ar_{13} и Ar_{19} . Получено, что для малых кластеров икосаэдрическая структура является более энерге-

тически выгодной, чем ГЦК. Продemonстрировано, что внесение в систему положительного заряда приводит к более плотной упаковке атомов в кластерном ионе по сравнению с нейтральным кластером, т.е. уменьшению минимального расстояния между атомами аргона в кластере. Теоретические исследования из первых принципов показывают, что после удаления одного электрона из кластера избыточный положительный заряд распределяется по поверхности кластера, в то время как заряд центральных атомов не изменяется по сравнению с их зарядом в нейтральном кластере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57814X0064).

Список литературы

1. Lindblad A., Bergersen H., Rander T. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. **8**. P. 1899.
2. Смирнов Б.М. // УФН. 2007. **177**, № 4. С. 369. (Smirnov B.M. // Phys. Usp. 2007. **50** P. 354.)
3. Prasalovich S., Hansen K., Kjellberg M. et al. // J. Chem. Phys. 2005. **123**. P. 084317.
4. Porok V.N. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2014. **38**. P. 7.
5. Иешкин А.Е., Шемухин А.А., Ермаков Ю.А., Черныш В.С. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2016, № 1. С. 72. (Ieshkin A.E., Shemukhin A.A., Ermakov Yu.A., Chernysh V.S. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2016. **16**, N 1. P. 87.)
6. Harris I.A., Norman K.A., Mulkern R.V., Northby J.A. // Chem. Phys. Lett. 1986. **130**, № 4. P. 316.
7. Ikeshoji T., Hafskjold B., Hashi Y., Kawazoe Y. // J. Chem. Phys. 1996. **105**. P. 5126.
8. Mackay A.L. // Acta Cryst. 1962. **15**. P. 916.
9. Van de Waal B.W., Torchet G., de Feraudy M.-F. // Chem. Phys. Lett. 2000. **331**. P. 57.
10. Young D.A. Phase Diagrams of the Elements. Berkeley: University of California Press, 1991.
11. Haberland H. // Surf. Sci. 1985. **156**. P. 305.
12. Levinger N.E., Ray D., Alexander M.L., Lineberger W.C. // J. Chem. Phys. 1988. **89**. P. 5654.
13. Haberland H., von Issendorff B., Kolar T. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. **67**. P. 3290.
14. Doltsinis N.L., Knowles P.J., Naumkin F.Y. // Mol. Phys. 1999. **96**, N 5. P. 749.
15. Gascon J.A., Hall R.W. // J. Phys. Chem. 2001. **105**. P. 6579.
16. Buonomo E., de Lara-Castells M.P., Gianturco F.A. // Z. Phys. D. 1997. **41**. P. 211.
17. Johnston R.L. Atomic and Molecular Clusters. London: Taylor & Francis, 2002.
18. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. **50**. P. 17953.
19. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. **54**. P. 11169.
20. Ceperley D.M., Alder B.J. // Phys. Rev. Lett. 1980. **45**. P. 566.
21. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. **58**. P. 1200.
22. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. **13**. P. 5188.
23. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V.I., Opanasenko V. // Chapman & Hall. CRC Computational Science. Boca Raton: CRC Press, 2013.

Investigation of the charge distribution in small cluster ions Ar_{13}^+ and Ar_{19}^+

J. G. Korobova^a, A. E. Ieshkin, V. S. Chernysh

Department of Physical Electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^akorobovajg@yandex.ru.

The results of ab initio studies of the atomic and charge structure of small clusters and cluster ions formed by 13 and 19 argon atoms are reported. It was found that the icosahedral atomic structure is energetically the most favorable for such clusters. The calculations demonstrate that when a single electron is removed from a cluster, the excess positive charge is distributed primarily over the surface of the formed cluster ion.

Keywords: argon clusters, cluster ions, charge distribution, ab initio studies.

PACS: 36.40.-c.

Received 27 October 2016.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2017. **72**, No. 5. Pp. 470–473.

Сведения об авторах

1. Коробова Юлия Геннадьевна — канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-14-48, e-mail: korobovajg@yandex.ru.
2. Иешкин Алексей Евгеньевич — канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-29-89, e-mail: iae_2004@mail.ru.
3. Черныш Владимир Савельевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-29-89, e-mail: chernysh@phys.msu.ru.