

## ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА ЧАСТИЦ НА ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ НАНОКЛАСТЕРА АЛЮМИНИЯ\*

На основе модели Хаббарда вычисляется плотность состояний двумерной квадратной наносистемы размером  $N \times N$  атомов алюминия со значениями  $N = 3 \div 30$ , а также плотность состояний квадратного нанокластера алюминия, где один из атомов алюминия заменен атомом кислорода. Показано, что локальная плотность состояний зависит от общего числа атомов в кластере, а также от расположения атома в решетке и типа атома в узле.

*Ключевые слова:* наночастица, двумерный алюминиевый кластер, плотность состояний, модель Хаббарда.

### Введение

Одной из фундаментальных проблем нанофизики является выяснение причин огромной зависимости свойств наносистем от числа составляющих их атомов и молекул. Причем эти свойства зачастую изменяются скачкообразно при возрастании числа частиц на единицу (см., например: [1]). Именно эта чувствительность нанокластеров от числа частиц и определяет огромное разнообразие их необычных свойств, отличающихся от свойств отдельных атомов и молекул, а также от свойств объемного материала.

В данной работе вычисляется плотность состояний простейшего нанокластера (двумерной квадратной решетки атомов алюминия) на основе модели Хаббарда, описывающей систему с сильными электронными корреляциями и, в частности, переход металл-диэлектрик [2]. Двумерная система, составленная из атомов металла, вне зависимости от степени упорядочения системы, при плотностях электронов ниже некоторого критического значения и низкой температуре находится в диэлектрическом состоянии [3]. Это означает, что энергия перескока электрона между узлами решетки равна ну-

лю (моттовский диэлектрик). При повышении температуры энергия перескока возрастает. В нашей расчетной схеме энергия перескока варьировалась от нуля до некоторого значения, существенно меньшего энергии атома в узле, что характерно для модели Хаббарда. Предполагается, что изменение энергии перескока обусловлено изменением температуры системы.

### Постановка задачи и модель исследования

Плотность состояний физической системы характеризует ее физические и химические свойства, такие как электропроводность, реакционная способность и многие другие [1; 4–6]. Известно, что физические и химические свойства наночастиц существенным образом отличаются от свойств материалов, размеры которых порядка нескольких микрон и более [Там же]. В связи с этим плотность состояний наночастицы должна отличаться от плотности состояний микро- и макрообъектов [5].

Плотность состояний наночастицы зависит, прежде всего, от числа атомов, входящих в ее состав, а также и от типа этих атомов [5; 6]. Нами рассматривается дву-

\* Работа была представлена на 5-м Сибирском семинаре по сверхпроводимости и смежным проблемам, ОКНО-5 (13–15 сентября 2007, Красноярск).

мерный нанокластер атомов алюминия, образующих квадратную решетку размером  $N \times N$ . Кроме того, рассматривается квадратный кластер алюминия с внедренным атомом примеси. В качестве атома примеси берется атом кислорода.

Для простоты пренебрежем тепловыми колебаниями атомов. Тогда гамильтониан такой системы в рамках приближения модели сильной связи имеет вид [7]

$$H = \sum_{l=1}^n E_l c_l^+ c_l + t \sum_{j>l} \sum_{l=1}^n (c_j^+ c_l + c_l^+ c_j), \quad (1)$$

где  $E_l$  – энергия  $s$ -состояния  $l$  атома квадратной решетки,  $t_{ij} = t_{jl} \equiv t$  – кинетическая энергия перескока между соседними узлами решетки  $l$  и  $j$ .

Локальная плотность состояний на атом для узла  $l$  определяется следующей формулой [7]:

$$g(\varepsilon, r_l) = -\frac{G_{l,l}^R(\varepsilon) - G_{l,l}^A(\varepsilon)}{2\pi i}, \quad (2)$$

где  $G^{R(A)}(\varepsilon)$  – запаздывающие (опережающие) функции Грина, для вычисления которых использовался MCF-метод (Matrix Continued Fraction method) [8].

Для удобства выделим отдельно *вершинные* (Top), *реберные* (Edge) и *объемные* (Bulk) атомы. При этом энергия связи электрона с атомом каждой группы будет различной, что обусловлено изменением числа ближайших соседей атомов, расположенных на вершине, ребре или в объеме кластера: два, три и четыре соседа соответственно.

Очевидно, что влияние каждого соседа на энергию связи электрона одинаково для всех атомов. Тогда различие в значениях энергии будет вызвано только лишь изменением количества ближайших соседей [9].

Рассмотрим два случая:

1)  $t = 0,0$  эВ, что соответствует случаю моттовского диэлектрика, когда электрон полностью локализован на атоме;

2)  $t \neq 0,0$  эВ, что соответствует металлическому состоянию. В расчетах используется значение  $t = 0,9$  эВ [7; 10; 11].

## Результаты и обсуждение

Согласно расчетам для квадратных кластеров алюминия размером  $N \times N$  атомов ( $N = 3 \div 30$ ) локальная плотность состояний  $g(\varepsilon)$  зависит от общего числа атомов и положения атома в кластере. Так, на рис. 1 приведена поверхность плотности состояний для  $N = 10$  и  $N = 30$  при одной и той же энергии, но разной энергии перескока:  $t = 0,0$  эВ (рис. 1, а, в) и  $t = 0,9$  эВ (рис. 1, б, г).

Видно, что при  $t = 0,0$  эВ можно четко выделить указанные выше группы атомов – вершинные, реберные и объемные. Это связано с тем, что на плотность состояний в каждом узле в этом случае существенное влияние оказывают только ближайшие соседи, а так как их число зависит от того, к какой группе атомов относится выбранный узел, то и значения плотности состояний в кластере становятся четко выделенными (см. рис. 1, а, в).

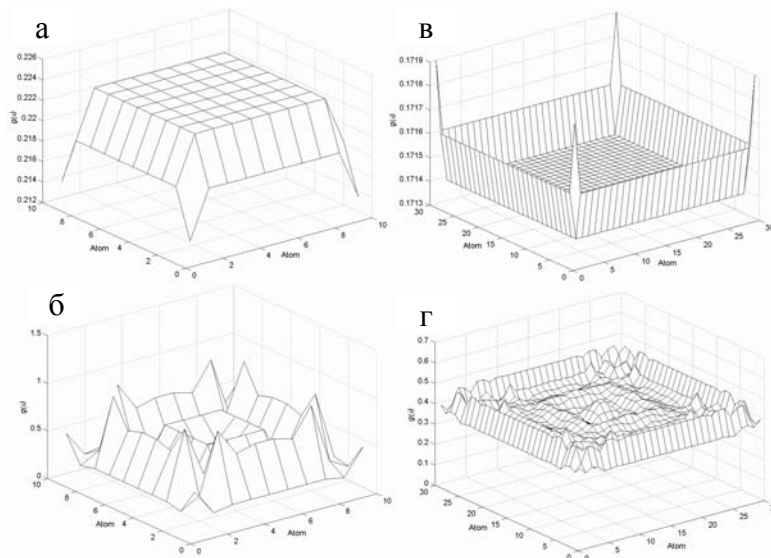


Рис. 1. Зависимость  $g(\varepsilon)$  при  $N = 10$  (а, б) и  $N = 30$  (в, г);  $t = 0,0$  эВ (а, в);  $t = 0,9$  эВ (б, г);  $\varepsilon = 4,185$  эВ для кластеров алюминия

Когда энергия перескока отлична от нуля ( $t = 0,9$  эВ), на плотность состояний в узле начинают влиять также и атомы следующих слоев, поэтому поверхность локальной плотности состояний становится более сложной (см. рис. 1, б, з). Отметим, что во всех случаях (см. рис. 1, а–з) плотность состояний зависит от того, в какой части кластера находится выбранный атом и сколько атомов содержит кластер. Например, при  $t = 0,0$  эВ для  $N = 10$  для атома вершины наблюдается минимум (см. рис. 1, а), а для  $N = 30$  для этого же атома – максимум (см. рис. 1, в). Такая же ситуация и при  $t = 0,9$  эВ, только уже для центрального объемного атома: если  $N = 10$ , то плотность состояний имеет минимум (см. рис. 1, б), а если  $N = 30$  – максимум (см. рис. 1, з). Однако при  $t = 0,9$  эВ зависимость плотности состояний на краю кластера для  $N = 10$  и для  $N = 30$  имеет одинаковый вид (см. рис. 1, б, з).

Кроме того, анализ полученных данных показал, что значения  $g(\epsilon)$ , заметно отличающиеся от нуля, лежат в некоторой области энергий, размер и границы которой зависят от числа частиц в кластере. Причем чем меньше частиц содержит кластер, тем шире этот диапазон (рис. 2). Это связано с тем, что при малых  $N$  пики плотности состояний для разных атомов (Top, Edge, Bulk) максимально разнесены друг от друга, причем пик для атома на ребре находится ровно посередине между пиками для атомов вершины и объема. С увеличением числа частиц пики сближаются, поэтому и область

значений  $g(\epsilon)$ , заметно отличающихся от нуля, сужается.

В связи с этим, в зависимости от положения главных максимумов  $g(\epsilon)$  от  $N$  для вершинного, центрального реберного и центрального объемного атомов, можно выделить три области:

1) область *четко разделенных* максимумов ( $N < 7$ ) (см. рис. 2, а, б);

2) область *близких* максимумов ( $N \approx 8 \div 12$ );

3) область *слившихся* максимумов: максимумы наблюдаются при одном и том же значении энергии  $\epsilon$  ( $N > 12$ ) (см. рис. 2, в, з).

Отметим также, что при  $t = 0,0$  эВ всегда наблюдается только один пик плотности состояний для каждого  $N$  (см. рис. 2, а, в), а при  $t = 0,9$  эВ с увеличением числа частиц в кластере зависимость  $g(\epsilon)$  становится более сглаженной (см. рис. 2, б, з).

На рис. 3 представлена зависимость максимальных значений плотности состояний от числа частиц в кластере: для каждого значения  $N$  бралось максимальное значение  $g(\epsilon)$ , соответствующее данному типу атома – вершинный, реберный, объемный. Видно, что для  $t = 0,0$  эВ эта зависимость немонотонна и имеет вид нерегулярно чередующихся максимумов и минимумов (см. рис. 3, а), а для  $t = 0,9$  эВ максимальные значения  $g(\epsilon)$  уменьшаются с увеличением числа частиц в кластере (см. рис. 3, б). Кроме того, заметим, что зависимость  $g_{\max}(N)$  для  $t = 0,9$  эВ проявляет сильную зависимость от  $N$  при малых значениях числа частиц, и выходит на насыщение при некотором

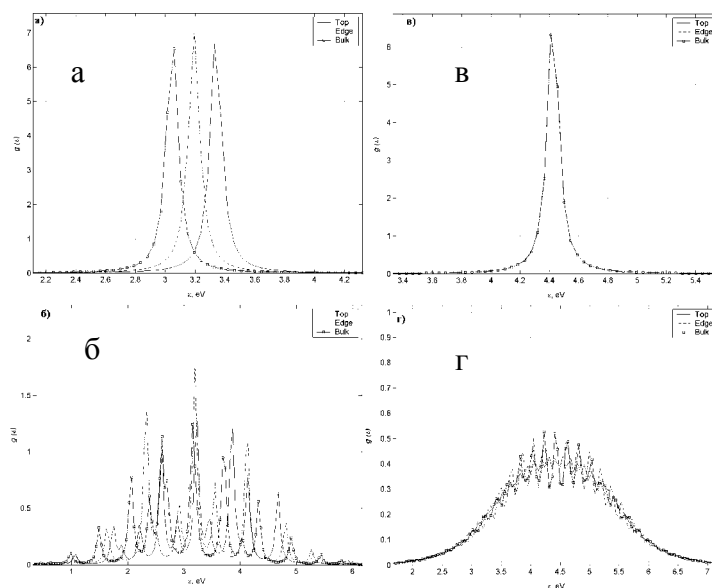


Рис. 2. Зависимость  $g(\epsilon)$  при  $N = 4$  (а, б) и  $N = 27$  (в, з);  $t = 0,0$  эВ (а, в);  $t = 0,9$  эВ (б, з)

$N \equiv N_{\text{sat}} \approx 25$  (см. рис. 3, б). При  $t = 0,0$  эВ также можно выделить некоторые закономерности. Так, из рис. 3, а видно, что зависимости  $g_{\text{max}}(N)$  для атомов алюминия различаются при малых  $N$  и становятся практически идентичными для всех типов атомов: на вершине, в центре ребра и в центре кластера, начиная с  $N = 12$ .

Выделим некоторые особенности изменения плотности состояний от числа частиц в зависимости от энергии  $\varepsilon$ . Из рис. 4 видно, что при  $t = 0,0$  эВ (см. рис. 4, а–в) для каждого типа атомов (Top, Edge, Bulk) наблюдается характерный максимум, значение которого для атомов вершины и реб-

ра невелико при малых  $N$  ( $N < 6$ ) и увеличивается при увеличении энергии  $\varepsilon$  (см. рис. 4, а–в), а для атома в центре кластера его значение не меняется. Подчеркнем, что вне этого максимума значение плотности состояний близко к нулю, как при малых, так и при больших  $N$ . Кроме того, с увеличением энергии  $\varepsilon$  этот максимум смещается в сторону больших значений числа частиц.

Для  $t = 0,9$  эВ зависимость  $g(N)$  более сложная. Для одного значения энергии  $\varepsilon$  здесь имеют место несколько максимумов, значения которых уменьшаются с увеличением числа частиц (см. рис. 4, г–е).

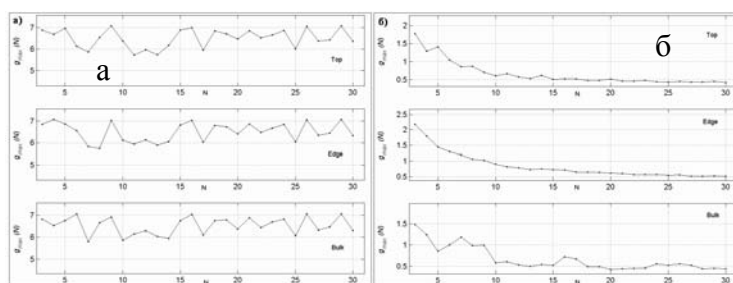


Рис. 3. Зависимость максимального значения плотности состояний с увеличением  $N$  для алюминиевого кластера;  $t = 0,0$  эВ (а) и  $t = 0,9$  эВ (б)

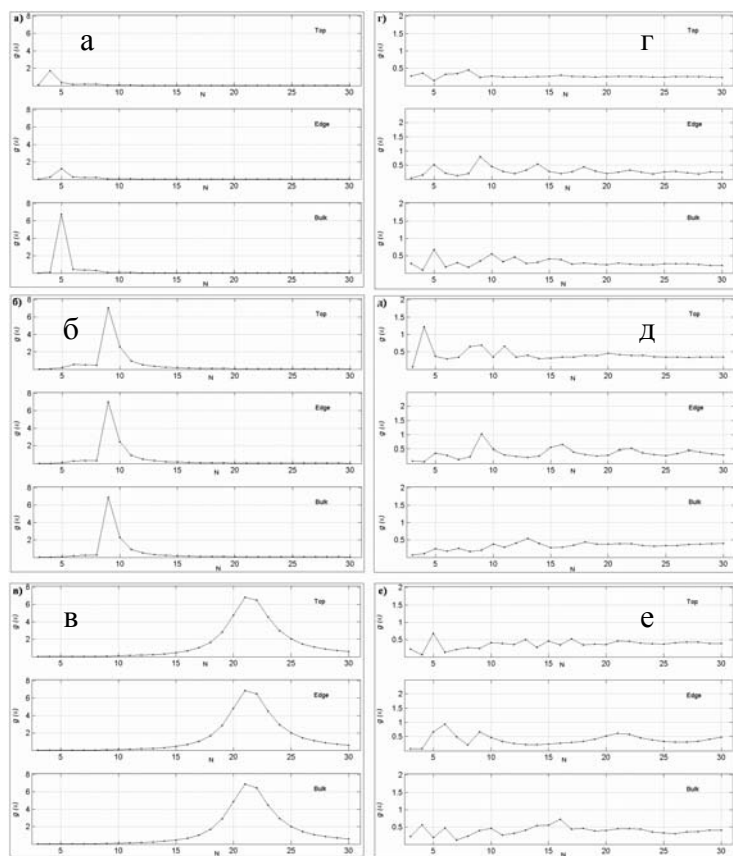


Рис. 4. Зависимость  $g(N)$  при  $\varepsilon = 3,42$  эВ (а, г),  $\varepsilon = 3,87$  эВ (б, д) и  $\varepsilon = 4,32$  эВ (в, е);  $t = 0,0$  эВ (а–в) и  $t = 0,9$  эВ (г–е)

Кроме этого, были проведены расчеты с атомом примеси, в качестве которого рассматривался атом кислорода. Для каждого из двух случаев ( $t = 0,0$  эВ,  $t = 0,9$  эВ) были рассмотрены следующие *положения атома кислорода*: на вершине, в центре ребра и в центре кластера. Расчеты показали, что чем меньше частиц содержит кластер, тем большее влияние на его свойства оказывает наличие атома кислорода. При этом основной вклад в плотность состояний вносит зависимость энергии связи электрона с атомом от числа частиц в кластере.

Плотность состояний электрона в случае замены одного атома алюминия на атом кислорода имеет те же закономерности, что и в случае алюминиевого кластера. При этом плотность состояний на атоме кислорода зависит от общего числа частиц в кластере

примерно так же, как и на атомах алюминия (рис. 5–7). Однако пики на атоме кислорода выше, чем пики на соответствующих атомах кластера алюминия без примеси (рис. 5), причем при увеличении  $N$  от 10 до 30 пики плотности состояний на атоме кислорода становятся более существенными (см. рис. 5, *ж–м*).

Зависимость максимальных значений плотности состояний от числа частиц при наличии атома кислорода для  $t = 0,0$  эВ так же, как и для кластера при отсутствии примеси, имеет вид чередующихся нерегулярных пиков (см. рис. 6, *а*). Отметим, что эта зависимость для атомов алюминия (Top, Edge, Bulk) имеет тот же вид, что в отсутствие атома кислорода в кластере (см. рис. 3, *а*). При  $t = 0,9$  эВ насыщение, как видно из рис. 6, *б*, не достигается даже при  $N = 30$ .

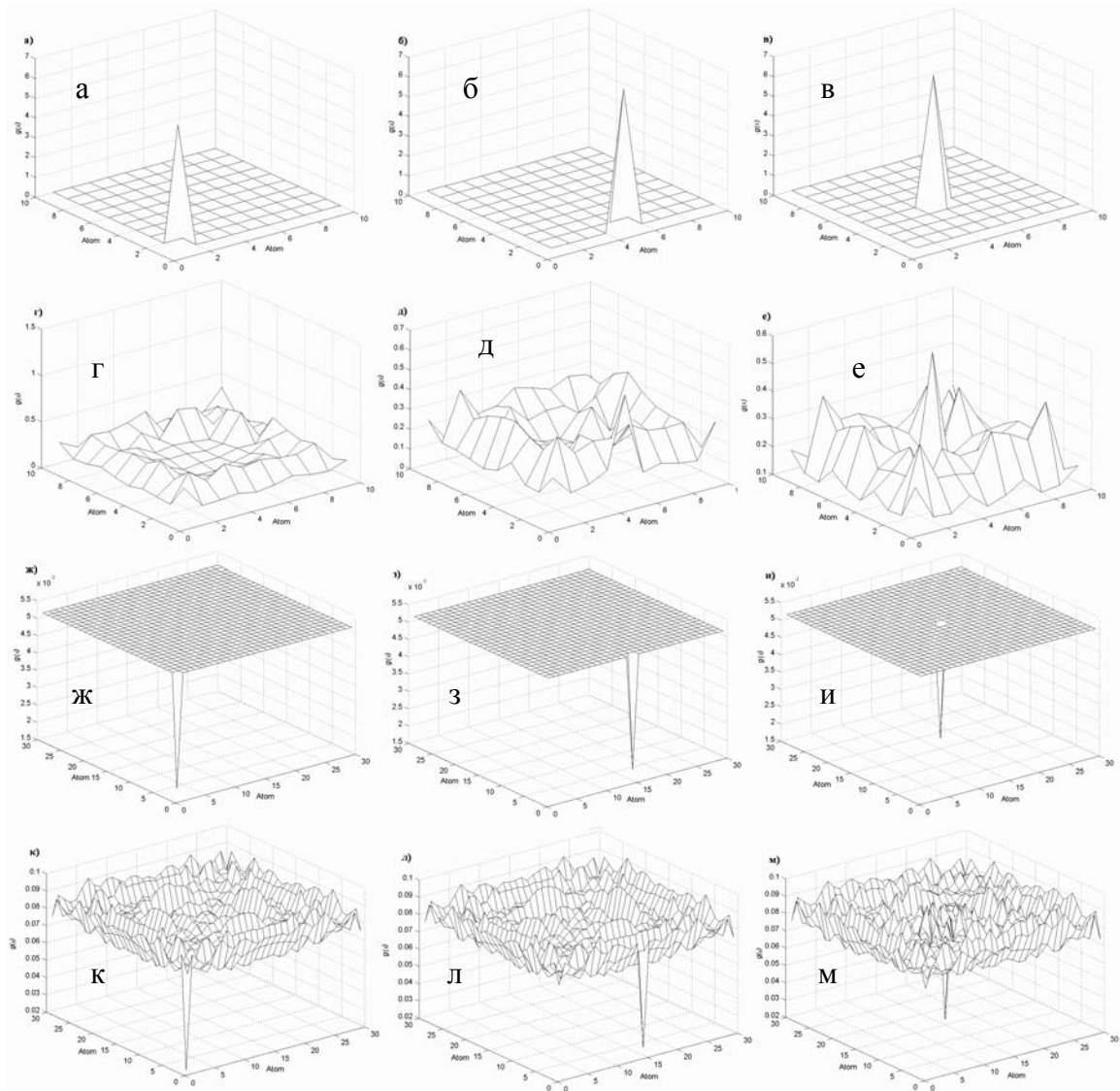


Рис. 5. Зависимость  $g(\epsilon)$  при  $N = 10$  (а–е) и  $N = 30$  (ж–м);  $t = 0,0$  эВ (а–в, ж–и);  $t = 0,9$  эВ (г–е, к–м);  $\epsilon = 2,79$  эВ для кластеров алюминия с внедренным атомом кислорода

Из рис. 7, *а–в* видно, что при  $t = 0,0$  эВ зависимость плотности состояний от энергии и числа частиц для атома кислорода аналогична зависимости для атомов алюминия: здесь тоже возникает характерный максимум, величина которого зависит от числа частиц  $N$ , а расположение – от энергии  $\varepsilon$ .

Для  $t = 0,9$  эВ зависимость  $g(N)$  более сложная (см. рис. 7, *з–е*). Для одного значения энергии  $\varepsilon$  здесь имеют место несколько максимумов, значения которых для атомов алюминия, расположенных на вершине или в центре кластера (в отличие от атома в центре ребра), стремятся к некоторому посто-

янному значению, выходя на насыщение уже при  $N \approx 20$  (см. рис. 7, *з, д*). Однако это справедливо не для всех значений энергии  $\varepsilon$  (см. рис. 7, *е*). Для атома кислорода в данном случае наблюдается слабо выраженный «размытый» максимум (см. рис. 7, *з–е*), в отличие от четко выраженного максимума в случае при  $t = 0,0$  эВ (см. рис. 7, *а–в*).

### Заключение

Таким образом, в рамках модели Хаббарда с гамильтонианом (1) для квадратного нанокластера алюминия размером  $N \times N$  по-

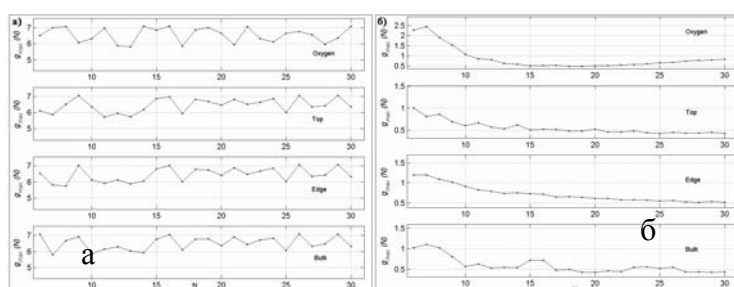


Рис. 6. Зависимость максимального значения плотности состояний с увеличением  $N$  для случая, когда атом кислорода находится на вершине;  $t = 0,0$  эВ (*а*) и  $t = 0,9$  эВ (*б*)

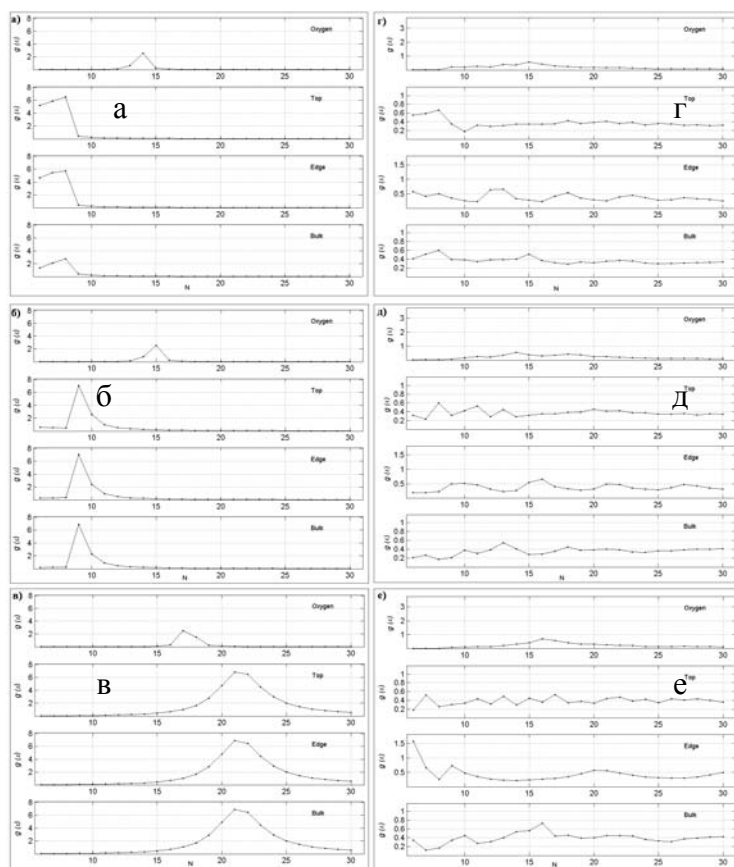


Рис. 7. Зависимость  $g(N)$  при  $\varepsilon = 3,69$  эВ (*а, з*),  $\varepsilon = 3,87$  эВ (*б, д*) и  $\varepsilon = 4,32$  эВ (*в, е*);  $t = 0,0$  эВ и  $t = 0,9$  эВ. Атом кислорода находится в центре кластера

казано, что локальная плотность состояний такой системы зависит от общего числа частиц в кластере, причем имеет значение, где именно в кластере находится рассматриваемый атом. Введение атома примеси (кислорода) в целом не изменяет характера распределения плотности состояний от общего числа атомов в кластере, однако изменяются численные значения пиков, характер насыщения плотности состояний. Расчеты показали, что в случае  $t = 0,9$  эВ для кластеров с малым числом частиц нерегулярное поведение плотности состояний с чередующимися максимумами и минимумами более отчетливо, чем для кластеров с большим числом частиц.

### Список литературы

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
2. Мотт Н. Ф. Переходы металл-изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.
3. Abrahams E., Kravchenko S. V., Sarachi M. P. Metallic Behavior and Related Phenomena in Two Dimensions // *Rev. Mod. Phys.* 2001. Vol. 73. No. 2. P. 251–266.
4. Гречихин Л. И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. М.: УП «Технопринт», 2004. 399 с.
5. Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы нанoeлектроники. М.: Университетская книга; Логос; Физматкнига, 2006. 496 с.
6. Суздаев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
7. Gascon J. A., Pastawski H. M. Surface Effects on the Statistics of the Local Density of States in Metallic Nanoparticles: Manifestation on the NMR Spectra // *Cond-Mat / 0512160*. Vol. 1. P. 1–15. 2005.
8. Pastawski H. M., Weisz J. F., Albornoz S. Matrix Continued-Fraction Calculation of Localization Length // *Phys. Rev. B*. 1983. Vol. 28. No. 12. P. 6896–6903.
9. Тиховская Н. В., Югай К. Н. Плотность состояний двумерных нанокластеров алюминия в модели Хаббарда // *ФТТ*. 2008. Т. 50, вып. 4. С. 726–733.
10. Fritschij F. C., Brom H. B., de Jongh L. J. et al. Mesoscopic Fluctuations in Small Metal Particles Studied by Nuclear Magnetic Resonance // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 82. No. 10. P. 2167–2170.
11. Yang S. H., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A. Application of a Tight-Binding Total-Energy Method for Al, Ga, and In // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 57. No. 4. P. 2013–2016.

Материал поступил в редколлегию 12.10.2007

N. V. Tikhovskaya, K. N. Yugay

### Dependence of Particle Number on Density of States of an Aluminum Nanocluster

On basis of the Hubbard model density of states of the 2D square nanosystem by size of  $N \times N$  aluminum atoms with  $N = 3 \div 30$ , and also density of states of the 2D aluminum square nanocluster, where one of the aluminum atom is changed by oxygen atom, is calculated. It is shown that the local density of state depends on the total number of atoms in the cluster, and also on the location of atom in a lattice and the atom sort in a lattice site.

*Keywords:* nanoparticle, 2D aluminum cluster, density of states, Hubbard model.