نشریه علمی سازمان انرژی اتمی ایران
شماره ۱۷، صفحات ۲۱ - ۱۷، ۱۳۷۷

# الگوی ژلهٔ پایدار اسپین-قطبیده و اثر فرد-زوج در خوشه‌های فلزی

محمود پیامی شبستر
مرکز فیزیک نظری و ریاضیات، سازمان انرژی اتمی ایران

## چکیده

در این مقاله* بررسی پایداری مکانیکی سیستم ژله‌ای را با در نظر گرفتن درجات آزادی اسپینی عرضه کرده‌ایم. بدین منظور، ما الگوی ژلهٔ پایدار را که به توسط پردو و همکارانش در ۱۳۶۹/۱۹۹۰ معرفی شده است [Phys. Rev. B 42, 11627 (1990)] به حالت اسپین-قطبیده تعمیم داده‌ایم. کاربست این الگوی تعمیم یافته برای خوشه‌های فلز سدیم، درک ما را نسبت به اثر فرد-زوج که در انرژی یونش آنها دیده شده است عمیقتر می‌کند. محاسبات خودسازگاری که ما برای خوشه‌های فلز سدیم در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی و تقریب چگالی اسپینی موضعی و با در نظر گرفتن تقارن کروی انجام داده‌ایم، نشان می‌دهد که انرژی یک خوشه در آرایشی مینیموم می‌شود که ماکزیموم جبران اسپینی (MSC)[1] داشته باشد. این قاعدهٔ MSC منجر به نوسانات در انرژی یونش می‌شود.

## مقدمه

موضوع خوشه‌های فلزی به سبب اهمیتش در ساخت قطعات الکترونیکی مینیاتوری و دیگر کاربردهایش در صنعت، از چند سال پیش بسیار مورد توجه بوده است [۱ و ۲]. اولین گام برای مطالعهٔ این دستگاهها استفاده از الگوی ژله‌ای (JM)[2] با تقارن کروی و شیوهٔ نظریهٔ تابعی چگالی (DFT)[3] بوده است. اما JM با وجود موفقیتهای اولیه‌اش دارای دو اشکال اساسی است. اشکال اول به در نظر گرفتن تقارن کروی برمی‌گردد زیرا، چنین فرضی فقط در مورد خوشه‌های بزرگ که لایهٔ آخر آنها کامل است، صدق می‌کند ولی این فرض در مورد خوشه‌های کوچک با لایه‌های نیمه‌پر و یا کامل قابل توجیه نیست. بنابراین، برخی مؤلفان از الگوهای ژله‌ای با تقارن کروی‌گون یا بیضوی‌گون استفاده کرده‌اند [۳ و ۴]. اشکال دوم در خود الگوی ژله‌ای است. می‌دانیم که JM در چگالیهای الکترونی بالا ($r_s \leq 2$) انرژی سطحی منفی [۵]، و در چگالیهای کم ($r \geq 6$) مدول حجمی منفی [۶] به بار می‌آورد. انتظار می‌رود که این اشکالها اثرات خود را در خوشه‌های فلزی ژله‌ای نیز نشان دهند. یکی از راههای رفع این اشکالها، اصلاح JM به گونه‌ای است که همچنان سادگی الگو ابقا شود و در ضمن خالی از اشکالهای پیش‌گفته باشد. این کار در سال ۱۹۹۰ توسط پردو و همکارانش [۷] با معرفی الگوی ژلهٔ پایدار (SJM)[4] صورت گرفت. محاسبات انرژی خوشه‌های فلزی با استفاده از SJM و تقارن کروی نتایج بهتری را نسبت به JM نشان می‌دهد[۸]. مثلاً" انرژی در یک ذره برای

---

* - مشروح این مطالب در
M. Payami and N. Nafari, J. Chem. Phys. 109. (13), 5730 (1998)
خواهد آمد.

۱- Maximum Spin Compensation

۲- Jellium Model

۳- Density Functional Theory

۴- Stabilized Jellium Model

خوشه‌های بزرگ سدیم از ۲ eV ~ به ۶ eV ~ تغییر می‌یابد. اما مطابق آنچه گفته شد، SJM کروی فقط برای خوشه‌هایی مناسب است که لایهٔ آخر آنها کامل باشد. این موضوع دو علت دارد. اول اینکه، در SJM پایداری یک سیستم جبران شده اسپینی در نظر گرفته شده است و لزومی ندارد برای خوشه‌هایی که لایهٔ کامل نشده دارند مناسب باشد؛ دوم اینکه، چگالی بار الکترونی برای لایه‌های ناکامل تقارن کروی ندارد.

بنابراین، برای مطالعهٔ خوشه‌هایی که لایهٔ کامل نشده دارند باید دو تصحیح در SJM کروی به عمل آید. نخست اینکه، معمولاً انتظار نمی‌رود که لایه‌های ناکامل دارای قطبش اسپینی صفر باشند. این مطلب به ویژه در مورد خوشه‌هایی که دارای تعداد الکترون فرد می‌باشند درست است. بنابراین، باید SJM به الگوی ژلهٔ پایدار اسپین-قطبیده (SSPJM)[۵] تعمیم یابد که موضوع کار ما در این مقاله است. دوم اینکه، به علت تغییر شکل ناشی از پدیدهٔ یان-تِلِر [۹]، باید برای سیستم‌های با لایهٔ ناکامل از تقارن‌های غیرکروی استفاده کرد. راذلیسبرگر و آندره‌ئونی [۱۰] با استفاده از روش کار-پارینلّو[۶] که ترکیبی از نظریه تابعی چگالی و دینامیک مولکولی است، نشان داده‌اند که از یک طرف شکل کلی خوشه‌ها با تغییر تعداد اتمها عوض می‌شود و از طرف دیگر، در خوشه‌های سدیم فاصله متوسط بین همسایه‌های نزدیک با تغییر تعداد اتمها کم و زیاد می‌شود. ما نشان خواهیم داد که SSPJM این نوسانات را پیش‌بینی می‌کند [۱۱]. در حقیقت، در SSPJM کروی ما اجازه می‌دهیم که حجم یک خوشه بر حسب قطبش اسپینی تغییر کند و این به نتایج جدیدی منجر می‌شود که در JM کروی و SJM کروی وجود نداشت.

محاسبات خودسازگار ما براساس SSPJM برای خوشه‌های فلز سدیم نشان می‌دهد که انرژی کل یک خوشه موقعی مینیموم می‌شود که بیشترین جبران اسپینی (MSC) را داشته باشیم. یعنی، برای خوشه‌های زوج-الکترونی، جبران کامل است ($N_\uparrow = N_\downarrow$)، و برای خوشه‌های فرد-الکترونی فقط یک الکترون جبران نشده باقی می‌ماند ($N_\uparrow - N_\downarrow = ۱$). بنابراین، در اینجا به جای قاعدهٔ هوند[۷] قاعدهٔ MSC حاکم است.

## فرمولبندی SSPJM

در این بخش ما الگوی ژلهٔ پایدار پردو و همکارانش [۷] را به سیستم الکترونی همگن با قطبش غیرصفر ($\xi \neq ۰$) تعمیم داده و از آن برای محاسبهٔ انرژی خوشه‌های فلز سدیم در تقریب LSDA استفاده کرده‌ایم. این فرمولبندی در حد $\xi \to ۰$ همان نتیجهٔ الگوی ژلهٔ پایدار قبلی (SJM) را می‌دهد. در خوشه‌های فلز سدیم که پوستهٔ ناکاملی دارند، قطبش اسپینی غیرصفر بوده و بنابراین باید از الگوی ژلهٔ پایدار اسپینی برای آنها استفاده کنیم. واضح است که نتایج بدست آمده برای خوشه‌هایی که پوستهٔ کامل دارند ($\xi = ۰$) منطبق بر نتایج بدست آمده از کاربست الگوی پردو و همکارانش می‌شود.

در سیستم همگن که در آن قطبش اسپینی غیرصفر است، می‌توان چگالی الکترونی n را به دو مؤلفهٔ اسپین بالا و اسپین پایین تجزیه کرد

$$n = n_\uparrow + n_\downarrow \qquad (۱)$$

---

۵- Stabilized Spin-Polarized Jellium Model

۶- Car-Parrinello

۷- Hund's rule

و اگر قطبش سیستم را به صورت زیر تعریف کنیم:

$$\zeta = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n} \qquad (۲)$$

هر یک از مؤلفه‌های چگالی را می‌توان برحسب قطبش و چگالی کل نوشت

$$n_\uparrow = \frac{1}{2}(1+\zeta)n \qquad (۳)$$

$$n_\downarrow = \frac{1}{2}(1-\zeta)n \qquad (۴)$$

و انرژی برای یک ذره در این سیستم به صورت

$$\varepsilon(n,\zeta) = \tau_s(n,\zeta)+\varepsilon_{xc}(n,\zeta)+\bar{w}_R+\varepsilon_M+\varepsilon_{bs} \qquad (۵)$$

درخواهد آمد که در آن

$$\tau_s(n,\zeta) = \frac{1}{2}c_k\left[(1+\zeta)^{5/3}+(1-\zeta)^{5/3}\right]n^{2/3} \qquad (۶)$$

$$\varepsilon_{xc}(n,\zeta) = \varepsilon_x(n,\zeta) + \varepsilon_c(n,\zeta) \qquad (۷)$$

است. در رابطهٔ (۵) از $\varepsilon_{bs}$ به خاطر کوچکی صرفنظر می‌کنیم.

حال برای پایدار کردن سیستم حجمی با قطبش غیرصفر، باید از رابطهٔ (۵) نسبت به چگالی مشتق بگیریم

$$\left(\frac{\partial}{\partial \bar{n}}\right)_\zeta \left[\tau_s(\bar{n},\zeta)+\varepsilon_{xc}(\bar{n},\zeta)+\bar{w}_R(r_c,\bar{n})+\varepsilon_M(\bar{n})\right] = 0 \qquad (۸)$$

این رابطهٔ قیدی، $r_c$ را به صورت تابعی از $\bar{n}$ و $\zeta$ خواهد داد

$$r_c(r_s,\zeta) = \left\{-\frac{2}{15}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} r_s\left[(1+\zeta)^{5/3}+(1-\zeta)^{5/3}\right] + \frac{1}{9} r_s^2\left(\frac{\partial}{\partial r_s}\right)_\zeta \varepsilon_{xc}(r_s,\zeta)+\frac{1}{5}Z^{2/3}r_s^2\right\}^{1/2} \qquad (۹)$$

در اینجا می‌توان در حالت تعادل، $\langle\delta v\rangle_{WS}$ را محاسبه کرد

$$\langle\delta v\rangle_{WS} = \bar{n}\left[\frac{\partial}{\partial n}(\bar{w}_R(n)+\varepsilon_M(n))\right]_{n=\bar{n}} = -\bar{n}\left[\left(\frac{\partial}{\partial n}\right)_\zeta[\tau_s(n,\zeta)+\varepsilon_{xc}(n,\zeta)]\right]_{n=\bar{n}} \qquad (۱۰)$$

و اگر از رابطهٔ بین چگالی تعادلی $\bar{n}$ و پارامتر $r_s$ ($\bar{n}=3/4\pi r_s^3$) استفاده کنیم، خواهیم داشت

$$\langle\delta v\rangle_{WS}(r_s,\zeta) = -\bar{n}\left[\left(\frac{\partial}{\partial n_s}\right)_\zeta[\tau_s(\bar{n},\zeta)+\varepsilon_x(\bar{n},\zeta)]\right] + \frac{1}{3}r_s\left(\frac{\partial}{\partial r_s}\right)_\zeta \varepsilon_c(r_s,\zeta) = -\frac{1}{3}\left\{2\tau_s(\bar{n},\zeta)+\varepsilon_x(\bar{n},\zeta) - r_s\left(\frac{\partial}{\partial r_s}\right)_\zeta \varepsilon_c(r_s,\zeta)\right\}. \qquad (۱۱)$$

با مشخص شدن $r_s$ و $\langle\delta v\rangle_{WS}$، «تابعی انرژی» را برای یک سیستم متناهی، در الگوی ژلهٔ پایدار اسپینی می‌توان به این صورت نوشت:

$$E[n_\uparrow, n_\downarrow, n_+] = E_{jell}[n_\uparrow, n_\downarrow, n_+] + \varepsilon_M(\bar{n}) + \bar{w}_R(\bar{n}, \zeta)\int dr\, n_+(r) + \langle\delta v\rangle_{ws}(\bar{n}, \zeta)\int dr\theta(r)\,[n(r)-n_+(r)] \quad (۱۲)$$

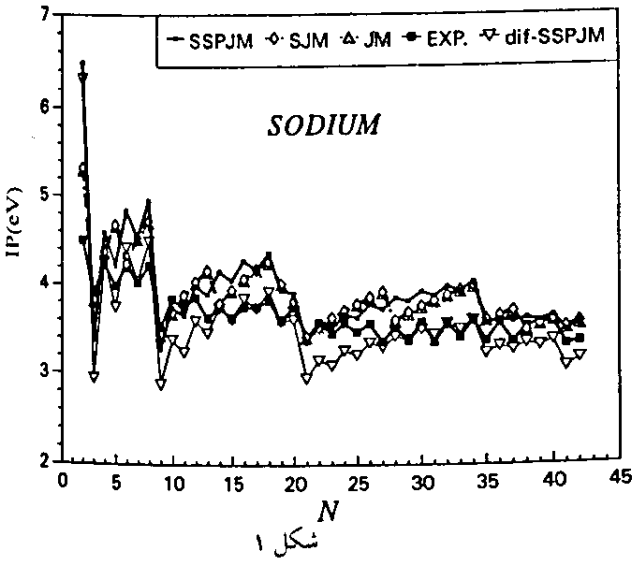
## نتیجهٔ محاسبات

در این بخش ما نتایج محاسبات خود را برای خوشه‌های فلز سدیم ($۲ \le N \le ۴۲$) مورد بررسی قرار می‌دهیم. پس از محاسبهٔ اوربیتالهای کوهن-شَم[۸] برای مؤلفه‌های اسپین-بالا و اسپین-پایین، و یافتن ویژه-مقادیر مربوطه، انرژی کل خوشه‌های N-الکترونی را برای ژله‌های کروی با لبهٔ تیز[۹] و لبهٔ پهن شده[۱۰] محاسبه کرده‌ایم. به منظور مقایسه، محاسبات براساس JM و SJM را با استفاده از LSDA[۱۱] تکرار کرده‌ایم. برای یک خوشهٔ N الکترونی ما ترکیبات مختلفی از $N_\uparrow$ و $N_\downarrow$ با قید $N = N_\downarrow + N_\uparrow$ را در نظر گرفته‌ایم. محاسبات ما نشان می‌دهد که انرژی کل سیستم با کاهش قطبش پایین می‌آید. یعنی سیستم آرایشی را انتخاب می‌کند که دارای بیشترین جبران اسپینی باشد. یعنی، برای خوشه‌های زوج-الکترونی جبران کامل است ($N_\uparrow = N_\downarrow$)، و برای خوشه‌های فرد-الکترونی فقط یک الکترون جبران نشده باقی می‌ماند ($N_\uparrow - N_\downarrow = ۱$). لازم به ذکر است که در JM و SJM حالت پایه دارای حداکثر قطبش سازگار با اصل طرد پائولی می‌باشد.

در شکل ۱ نمودار انرژی یونش خوشه‌های فلز سدیم برحسب الکترون ولت به صورت تابعی از تعداد الکترونها، N، نشان داده شده است. انرژی یونش یک خوشه با N الکترون والانس به صورت تفاضل انرژیهای حالت پایهٔ آن خوشه با N و (N - ۱) الکترون تعریف می‌شود. برای مقادیر تجربی از مرجع [۱] استفاده شده است. با محاسبهٔ انرژی یونش به وسیلهٔ SSPJM و dif-SSPJM می‌بینیم که نوسانات فرد-زوج، خود را نشان می‌دهند. در حالیکه در SJM فقط در لایه‌های نیمه‌پر و کامل شکستگی وجود دارد. در dif-SSPJM انرژیهای یونش پایین آمده و در نزدیکیهای لایه‌های کامل (جاییکه غیر کرویت بی‌اهمیت می‌شود)، توافق خوبی بین محاسبات و تجربه برقرار می‌شود.

## خلاصه و نتیجه‌گیری

در این مقاله ما SJM را به حالت اسپین-قطبیده تعمیم داده و انرژیهای خوشه‌های فلز سدیم را محاسبه کرده‌ایم. محاسبات خود-سازگار ما نشان می‌دهد که برای تقارن کروی انرژی یک خوشه وقتی مینیموم است که الکترونها حداکثر جبران اسپینی داشته باشند. یعنی، برخلاف JM کروی و SJM کروی که از قاعده هوند تبعیت می‌کنند، در اینجا قاعدهٔ MSC حاکم است و این قاعده است که منجر به ظهور اثر فرد-زوج می‌شود.



شکل ۱

۸-Kohn-Sham

۹-Sharp jellium

۱۰-Diffuse jellum

۱۱- Local Spin Density Approximation

**References**

1. W. A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611(1993) and references therein.
2. M. Brack, Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993) and references therein.
3. C. Kohl, B. Montag, and P. -G. Reinhard, Z. Phys. D **35**, 57 (1995).
4. C. Yannouleas and Uzi Landman, Phys. Rev. B **51**. 1902 (1995).
5. N. D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B **1**, 4555 (1970).
6. W. Ashcroft and D. C. Langreth, Phys. Rev. **155**, 682 (1967).
7. J. P. Perdew, H. Q. Tran, and E. D. Smith, Phys. Rev. B **42**, 11627 (1990).
8. M. Brajczewska, C. Fiolhais, and J. P. Perdew, Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp. **27**, 249 (1993).
9. H. A. Jahn and E. Teller, Proc. R. Soc. London Ser. A **161**, 220 (1937).
10. U. Röthlisberger and W. Andreoni, J. Chem. Phys. **94**, 8129 (1991).
11. M. Payami and N. Nafari, ICTP-Preprint: IC/95/262.

## STABILIZED SPIN-POLARIZED JELLIUM MODEL AND ODD-EVEN ALTERNATIONS IN JELLIUM METAL CLUSTERS

*M. Payami*
*Center for Theoretical Physics and Mathematic, AEOI,*
*P.O. Box 11365-8486, Tehran, Iran*

**Abstract**

In this paper we have considered the mechanical stability of jellium system in presence of spin degrees of freedom. For this purpose, we have generalized the stabilized jellium model of Perdew *et al.* [Phys. Rev. B 42, 11627 (1990)] to the spin-polarized case. By application of this generalized model to sodium metal clusters, we gain additional insights about the odd-even alternations, seen in its ionization potential. Our self-consistent calculations of the energetics of sodium metal clusters with spherical geometries in the context of density functional theory and local spin density approximation, show that the energy of a cluster is minimized for a configuration with maximum spin compensation (MSC). This MSC rule gives rise to alternations in the ionization potential.