

На правах рукописи



Попов Андрей Валерьевич

**КОНДЕНСАТ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ
В БЕРИЛЛИИ, МАГНИИ, КАЛЬЦИИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул – 2006

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Старостенков Михаил Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Безносюк Сергей Александрович

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Мельникова Наталья Васильевна

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Томский государственный университет»

Защита состоится 26 декабря 2006 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Алтайского государственного технического университета.

Автореферат разослан 24 ноября 2006 г.

Отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций, просим присылать в 2-х экземплярах на адрес университета.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Жданов А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современное развитие нанотехнологий требует все более глубокого и полного понимания свойств наноматериалов и процессов, происходящих при их формировании. Для изготовления тонких пленок, для получения новых материалов, особенно таких, в которых образуются наноструктуры в исходной матрице, часто используют кластерные пучки. Формирование кластеров в виде пучков удобно как при генерации, так и для их применения. Удобство обеспечивается высокой скоростью генерации и доставки кластеров в место, где они используются. Высокие скорости здесь важны, поскольку кластеры обладают высокой химической активностью, а цепь процессов является сложной и неравновесной. Следовательно, выходные параметры получаемого материала могут быть существенно улучшены при изменении режима генерации, доставки и использования кластеров.

Кластеры по своим физическо-химическим свойствам занимают промежуточное положение между атомами и молекулами, с одной стороны, и конденсированным веществом, с другой. Эволюция кластеров ведет к образованию либо газовой фазы, либо конденсированной фазы, проходя ряд метастабильных состояний. Поэтому исследование промежуточных состояний кластеров имеет важное фундаментальное и прикладное значение. При этом наиболее полное и глубокое понимание процессов, проходящих при переходе из одного промежуточного состояния в другое, может быть достигнуто, на наш взгляд, лишь на основе такой первопринципной теории, которая позволила бы в рамках единой схемы рассчитать большую совокупность различных свойств материала, достаточно надежно подтвержденных экспериментом. Расчеты здесь важны и потому, что многие величины гораздо легче вычислить, чем измерить. С их помощью на основе хорошей теории уже сегодня можно получить весьма полное представление о свойствах вещества, даже еще не синтезированного. Достаточно точный количественный расчет важен еще и потому, что явления и процессы, происходящие при формировании кластеров, определяются большим количеством конкурирующих факторов, не позволяющих ограничиться качественными соображениями. При этом возникает вопрос о выборе метода расчета, его физической корректности и математической точности.

Многие физико-химические свойства вещества определяются электронным строением. Знание электронного строения позволяет не только объяснять обнаруженное поведение вещества, но и предсказывать, создавать материалы с заранее заданными свойствами. В исследовании электронной структуры атомов, молекул, твердых тел достигнут значительный успех. Наиболее популярными являются методы расчета электронной структуры вещества в основном состоянии. Однако больший интерес представляют возбуждения: тепловые, вакансионные, примесные, электромагнитные и др., в которых пребывают электроны реального вещества. Более того, измерить какие-либо характеристики электронов, находящихся в основном состоянии, означает: оказать на них воздействие, перевести их в возбужденное состояние.

Возбуждения можно описать, опираясь на многочастичную теорию возмущений, если возмущения малы. Однако трудоемкое применение этой теории для описания свойств конкретных материалов является основным сдерживающим фактором ее широкого использования. Еще большие трудности возникают, если возмущения велики. Есть нерешенные проблемы и в задаче на собственные значения энергии электронов, когда спектр включает бесконечный набор дискретных состояний и континуум. Отсутствие критериев, позволяющих ограничить набор дискретных состояний и учесть вклад сплошного спектра, является основным источником погрешности вычислений.

Решение этой проблемы позволило бы описать конденсированную фазу в системе возбужденных газов, или примесных центров в некоторых средах. Образование такой фазы возможно благодаря взаимодействию между возбужденными электронами. Она может быть получена в результате конденсации возбужденных атомов, молекул, примесных центров в конденсированное возбужденное состояние, либо как продукт распада холодной, сильно неидеальной плазмы. Выигрыш в энергии в этом случае возможен за счет делокализации электронов и уменьшения средней кинетической энергии, приходящейся на электрон. Идея конденсации возбуждений, впервые предложенная Э.А. Манькиным более 20 лет тому назад, несмотря на свою простоту, пока что недостаточно эксплуатируется как теоретиками, так и экспериментаторами, и за последние годы рассматривалась весьма ограниченно.

Предположение о том, что конденсат возбужденных состояний является общей формой материи в межзвездном пространстве, было подтверждено в результате изучения не идентифицированных инфракрасных полос, которые доминируют в эмиссионных спектрах космического излучения. Существует предположение об искусственно созданном конденсате возбужденных состояний в атомах щелочных и щелочно-земельных металлов, в кластерах углеводородов и в водородных слоях на поверхности. Возможно, что конденсат возбужденных состояний образуется и естественным образом. Например, шаровая молния может быть описана как конденсат возбужденных состояний.

Цель работы – создать количественную теорию для описания возбужденных состояний многоэлектронных систем методами компьютерного моделирования. Осуществить поиск долгоживущих возбужденных состояний в бериллии, магнии, кальции. В качестве объекта исследования выбрана система двухвалентных атомов, поскольку интерпретация экспериментальных данных именно для этих атомов должна быть простой и однозначной, в отличие, например, от интерпретации экспериментальных данных для атомов щелочных металлов из-за наличия у них сверхтонкой структуры в основном состоянии.

Для достижения сформулированной цели были поставлены следующие **задачи:**

1. Разработать методику количественного описания возбуждений многоэлектронных систем в полях большой мощности.
2. Выполнить расчеты электронной структуры бериллия, магния, кальция в основном и возбужденном состояниях.
3. Оценить время жизни возбужденных состояний в бериллии, магнии, кальции.

Научная новизна:

1. Предложена методика описания возбуждений многоэлектронных систем в полях большой мощности, пригодная для описания и основного состояния.
2. Предложен метод расчета электронной структуры кластеров, когда взаимодействие с окружающими кластерами мало, но пренебречь им нельзя.
3. Выполнены расчеты спектра электронов бериллия, магния, кальция в полях большой мощности.
4. Показана принципиальная возможность существования долгоживущих возбуждений в бериллии, магнии и кальции.
5. Показано, что димеры бериллия устойчивы лишь в условиях внешних воздействий в оптическом диапазоне частот.
6. Показано, что в магнии возможно образование конденсата возбужденных состояний при любых, даже при сколь угодно малых интенсивностях возбуждений.
7. Показано, что из трех рассмотренных систем: бериллий, магний, кальций, последняя является наиболее перспективной в смысле поиска конденсата долгоживущих возбужденных состояний.

Достоверность полученных результатов обеспечивается математической корректностью постановки и решения сформулированных задач, соответствием результатов расчета с результатами других авторов экспериментальных и теоретических работ.

Практическая значимость работы состоит в создании нового подхода для описания возбуждений многоэлектронных систем, позволяющего предсказывать принципиальную возможность существования конденсата долгоживущих состояний. На основе этого подхода уже сегодня можно получить весьма полное представление о свойствах вещества, даже еще не синтезированного. Например, опираясь на результаты расчетов, генерировать кластеры для создания наночастиц, деталей наномеханизмов, медицинских дозаторов, электронных элементов, накопителей энергии, а также плазменных кристаллов – основы компактных источников питания с очень большим сроком работы.

На защиту выносятся:

1. Метод количественного описания возбуждений с учетом ширины энергетических уровней.
2. Метод описания электронной структуры кластеров в решетке, когда взаимодействие с окружающими кластерами мало, но пренебречь им нельзя.
3. Результаты расчета спектра электронов атомов бериллия, магния, кальция в полях большой мощности.
4. Результаты расчета спектра электронов в димерах бериллия, магния, кальция в полях большой мощности.
5. Утверждение о том, что димеры бериллия устойчивы лишь в условиях внешних воздействий в оптическом диапазоне частот.
6. Утверждение о том, что в магнии возможно образование конденсата возбужденных состояний при любых, даже при сколь угодно малых интенсивностях возбуждений оптического диапазона частот.

7. Утверждение о том, что из трех рассмотренных систем: бериллий, магний, кальций, последняя является наиболее перспективной в смысле поиска конденсата долгоживущих возбужденных состояний.

Апробация работы. Основные результаты работы апробированы на: «Восьмой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых», Екатеринбург, 2002; III Сибирской научной конференции «Физика, радиофизика – новое поколение в науке», Барнаул, 2002; «Девятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых», Красноярск, 2003; Международной научной конференции «Theory and Applications of Computational Chemistry (ТАСС-2004)», Кенжу, Республика Корея, 2004; X Юбилейной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, 2004; XLII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 2004; «Десятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых», Москва, 2004; Международной научной конференции «II Conference of the Asian Consortium for Computational Materials Science (ACCMS-2)», Новосибирск, 2004; Пятой краевой молодежной научно-практической конференции «Молодежь в XXI веке», Рубцовск, 2004; Федеральной итоговой научно-технической конференции «Всероссийского конкурса на лучшие научные работы студентов по естественным, техническим наукам (в области высоких технологий) и инновационным научно-образовательным проектам», Москва, 2004; «Одиннадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых», Екатеринбург, 2005; XLIII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 2005; Международной школе-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов», Томск, 2005; XI международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «современные техника и технологии», Томск, 2005; Второй международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2006; Двенадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, Новосибирск, 2006; XII международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, 2006; XX международной конференции по атомной физике (ICAP-2006), Инсбрук, Австрия, 2006, XI Европейской конференции по квантовым системам в химии и физике (QSCP-XI), Санкт-Петербург, 2006.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 35 печатных работ, из них 7 статей в центральных российских и зарубежных рецензируемых журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 141 наименований, содержит 120 страниц машинописного текста, включая 37 рисунков и 3 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель работы, поставлены задачи. Представлены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе обзорного характера изложены способы генерации, применения и методы исследования кластеров. Здесь особое внимание уделено попыткам получить конденсат возбужденных состояний в лабораторных условиях. Кратко описаны первопринципные подходы для расчета возбуждений многоэлектронных систем: 1) подход, основанный на континуальном интегрировании, который из-за трудностей технической реализации пока что не находит широкого применения; 2) GW-приближение, позволяющее описывать отклик системы на слабое возмущение; 3) подход, основанный на теории функционала электронной плотности; 4) метод Хартри-Фока.

Из всех одноэлектронных метод Хартри-Фока является, на наш взгляд, наиболее последовательным. В нем четко сформулированы все приближения и, в принципе, ясно, что надо сделать, чтобы выйти за рамки этого приближения и получать все более и более точные результаты. И главное, именно этот метод позволяет вполне удовлетворительно описывать как основное состояние, так и возбуждения в простейших многоэлектронных системах.

Проанализированы результаты расчетов структуры и свойств кластеров в основном состоянии. Сделан вывод о том, что чем больше атомов в кластере, тем большим числом метастабильных состояний он обладает.

Во второй главе изложен метод описания возбуждений большой мощности. Рассмотрим сначала стандартное решение спектральной задачи основного состояния многоэлектронного атома в приближении Хартри-Фока:

$$F\psi = E\psi. \quad (1)$$

Аппроксимация центрального поля позволяет разделить радиальные переменные и угловые, а собственные функции оператора Фока F искать в виде

$$\psi = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (2)$$

– произведения радиальной функции $R(r)$ на угловую $Y(\theta, \varphi)$, причём

$$-\Delta Y(\theta, \varphi) = l(l+1)Y(\theta, \varphi), \quad -i \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} = mY(\theta, \varphi). \quad (3)$$

Здесь Δ – сферический оператор Лапласа. Если потребовать, чтобы решения уравнений (3) были регулярны на сфере при $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, непрерывны при $\theta = 0$, $\theta = \pi$ и удовлетворяли условию $Y(\theta, \varphi + 2\pi) = Y(\theta, \varphi)$, то мы приходим к проблеме собственных значений, допускающей решения уравнений (3) только при целых значениях $l=0,1,2,\dots$ и $m=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l$.

Перейдём к рассмотрению возбуждённых состояний атома, находящегося в равновесном поле. При этом прочие частицы, окружающие интересующий нас атом, включим в понятие термостата. Такие возбуждения, способные спонтанно распадаться за конечное время τ , и, согласно соотношению неопределённости, обладают конечной шириной $\Gamma \sim \hbar/\tau$ энергетического уровня, характеризующего

квазистационарную систему. Здесь $\hbar$ – постоянная Планка. Волновая функция, описывающая эту систему, должна содержать такой экспоненциальный множитель, чтобы все вероятности, определяющиеся квадратом модуля волновой функции, затухали по закону $\exp(-\Gamma t/\hbar)$, т.е. имела вид:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp \left\{ -i \left(E - \frac{i\Gamma}{2} \right) \frac{t}{\hbar} \right\}. \quad (4)$$

Будем считать, что для описания возбуждений аппроксимация центрального поля оправдана в той же степени, в какой она оправдана для описания незаполненных оболочек основного состояния. Тогда функцию $\psi(\mathbf{r})$, стоящую в правой части равенства (4), удобно искать в виде (2). Более того, пусть угловая функция $Y(\theta, \varphi)$ удовлетворяет тем же уравнениям (3), но регулярна только по φ . Произвольное поведение этой функции на сфере по переменной θ снимает ограничение на целочисленные значения параметра l . Будем считать его, в общем случае, комплексным: $L = l + x + iy$, где l , как и прежде, пусть пробегает целочисленные значения, тогда область изменения комплексной добавки $x + iy$ может быть ограничена $|x| < 0.5$ и $|y| < 0.5$. Таким образом, задача отыскания спектра орбитальных возбуждений атома может быть сведена к проблеме собственных значений стационарного уравнения Шредингера:

$$\left(F + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{u + iv}{r^2} \right) \psi = \varepsilon \psi. \quad (5)$$

Здесь F – оператор Фока, $u = x(x + 2l + 1) - y^2$, $v = y(2x + 2l + 1)$. Заметим, что при $y \neq 0$ задача (5) является существенно неэрмитовой с комплексными значениями энергий $\varepsilon = E - i\Gamma/2$. Перебирая все возможные значения $|x| < 0.5$ и $|y| < 0.5$ в процессе поиска самосогласованных решений уравнения (5) можно проследить по минимуму полной энергии возбуждённого атома за его спектральными характеристиками.

Задача (5) на отыскание спектра с учетом ширины энергетических уровней обобщена для кластеров, сведена к алгебраической проблеме собственных значений для решения методом Рутана в базисе гауссовых функций. Изложен способ вычисления матричных элементов. Описана методика самосогласованного решения спектральной задачи.

В третьей главе предложен метод расчета энергетического спектра электронов в кластере, когда взаимодействие с другими кластерами в некоторой решетке мало, но пренебречь им нельзя. Оказывается, что итерационный поиск самосогласованного решения такой проблемы собственных значений может быть существенно ускорен, если определять вариационные коэффициенты, усредненные по всем значениям волнового вектора $\mathbf{k}$ в зоне Бриллюэна. Погрешность полученного результата, связанная с усреднением, будет тем меньше, чем уже $\mathbf{k}$ -полосы, т.е. слабее зависимость волновых функций от волнового вектора $\mathbf{k}$. Предположение о том, что волновые функции, а значит и вариационные коэффициенты, слабо зависят от $\mathbf{k}$ вполне оправдано для основных состояний. Оно приемлемо и для достаточно узких полностью заполненных зон. Ошибка, вносимая от замены интеграла по занятым состояниям $\mathbf{k}$ на интеграл по всей зоне Бриллюэна, может быть значительно уменьшена, если выбрать ячейку

решетки еще больших размеров, чтобы уменьшить размеры зоны Бриллюэна и при этом сделать энергетические полосы еще более узкими. Здесь же изложен способ аналитического вычисления матричных элементов, представлены выражения для матричных элементов s -симметрии, описана методика самосогласованного решения задачи на собственные значения энергии методом Рутана с учетом ширины энергетических уровней.

В четвертой главе изложены основные результаты расчета спектральных характеристик бериллия, магния, кальция в основном состоянии, при возбуждениях большой и малой мощности. Для самосогласованного решения спектральной задачи было использовано девять базисных функций гауссового типа в разложении по $l=0$, шесть функций – в разложении по $l=1$ и три функции – в разложении по $l=2$. Оценки показали, что базис такой длины вполне пригоден при решении уравнений (1) методом Рутана для атома бериллия, если $|x| < 0.5$ и $|y| < 0.5$.

В рамках единого подхода на примере атома бериллия при возбуждениях большой мощности удалось описать явления стабилизации атома, расщепления и перемешивания состояний. Показано, что при возбуждении атома бериллия в рентгеновском диапазоне энергий: 1) происходит расщепление $2p$ состояний тем большее, чем больше энергия возбуждения; 2) вероятность распада возбуждённого состояния атома падает начиная с энергии возбуждения $6.7Ry$, т.е. наблюдается его стабилизация; 3) перемешивание состояний $2s$ - и $2p$ -симметрии наблюдается при энергиях возбуждения, равных $10Ry$ и $14Ry$. Однако, как и следовало ожидать, в рентгеновском диапазоне энергий возбуждения конденсат возбужденных состояний в бериллии не образуется.

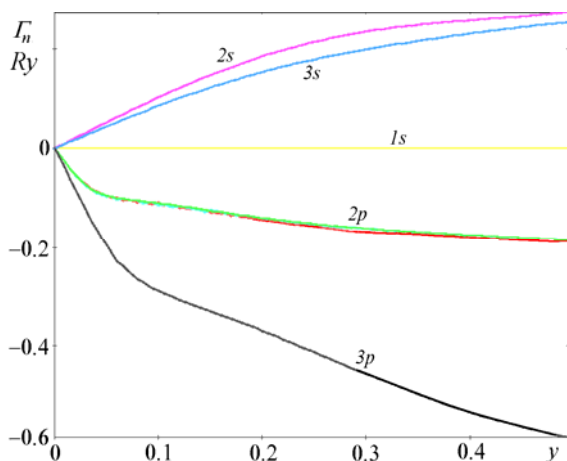


Рис. 1. График зависимости ширины одноэлектронных уровней энергии бериллия от параметра y при возбуждениях атома в оптическом диапазоне энергий.

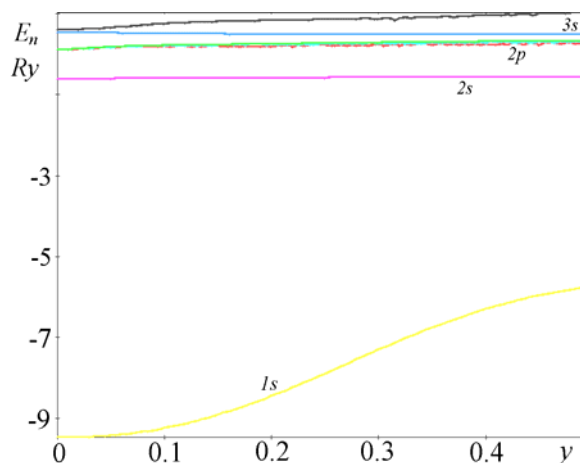


Рис. 2. График зависимости одноэлектронных энергий бериллия от параметра y при возбуждениях атома в оптическом диапазоне энергий.

Для того чтобы рассмотреть возбуждения атома бериллия в оптическом диапазоне энергий достаточно «запретить» электронам переходы с основных $1s$ -состояний. Тогда числа заполнения этих состояний останутся неизменными и равными двум с учетом кратности вырождения по спину. Наибольшие изменения обнаружены в числах заполнения $2s$ - и $2p$ -состояний. Числа заполнения $3s$ -

состояний близки к нулю, т.к. переходы $2s-3s$ запрещены правилами отбора, а переходы $2p-3s$ маловероятны ввиду небольшого заполнения электронами короткоживущих $2p$ -состояний. Времена жизни всех этих состояний можно оценить, опираясь на соотношение неопределенности, зная Γ_n – ширину энергетических уровней, приведенную на рис.1 для орбиталей $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ и $|y| < 0.5$. Положение самих уровней приведено на рис.2. Отметим, что с увеличением параметра y наблюдается значительное поднятие $1s$ -состояния вверх по шкале энергий, трактуемое нами как коллапс атома – явление, интенсивно обсуждаемое в литературе на примере атома водорода.

На рис.3 изображена $Re\mathcal{E}$ – действительная часть полной энергии атома бериллия в зависимости от y – параметра возбуждений в оптическом диапазоне энергий и $x=0$. Все результаты расчетов возбуждений в оптическом диапазоне энергий приведены именно для этого значения x , поскольку $x=0$ обеспечивает минимум действительной части полной энергии, а увеличение x приводит к росту $Re\mathcal{E}$ при каждом фиксированном значении y . Зависимость, указанная на рис.3, явно не линейная, в отличие от зависимости при возбуждениях в рентгеновском диапазоне энергий. В области значений y от 0 до 0.01 наблюдается очень слабый рост $Re\mathcal{E}$. Обратим внимание на значительное падение действительной части полной энергии ниже энергии основного состояния в области достаточно больших значений y от 0.02 до 0.26. Времена жизни атома в таких состояниях очень малы, т.к. мнимая часть полной энергии $Im\mathcal{E}$, обратно пропорциональная времени жизни, достаточно велика (см. рис.4). Результаты расчетов, представленные на рис.4, показывают, что $Im\mathcal{E}=0$ при некоторых значениях y , в частности, при $y=0.35$ и $y=0.49$. Это означает, что существует, по крайней мере, два долгоживущих состояния сильно возбужденного атома. Одно из этих возбуждений при $y=0.35$ является стабильным, т.к. его полная энергия меньше энергии основного состояния при $y=0$. Отметим, что оказать столь интенсивное воздействие на атом, соответствующее значению $y=0.35$, в оптическом диапазоне, скорее всего, нереально. Практически используемые поля предполагают изменение параметра y до тысячных, в крайнем случае, до сотых долей единицы.

Тем не менее, получить стабильное возбуждение можно, если, например, поместить такой атом в поле, созданное другим атомом. Для проверки этого предположения мы вычислили полную энергию двух атомов бериллия как функцию расстояния между ними при небольших значениях параметра y . Результаты расчетов, представленные на рис.5, показывают, что энергия основного состояния системы двух атомов (кривая с $y=0$ на рис.5) при любых d – расстояниях между ними (в частности, в области от 2.5 ат.ед. до 9 ат.ед., указанной на рис.5) больше энергии основного состояния двух атомов, изолированных друг от друга. Это означает, что система Be_2 в основном состоянии является неустойчивой. При небольших возбуждениях, до $0.1Ry$, системы двух атомов бериллия наблюдается увеличение полной энергии системы тем большее, чем больше расстояние между этими атомами. При более высоких энергиях возбуждения ($y \geq 0.009$) возникает четкий минимум полной энергии. Глубина этого минимума возрастает, а положение, указывающее на расстояние между атомами, уменьшается по мере увеличения энергии возбуждения.

Убывание $Im \mathcal{E}$ – мнимой части полной энергии системы двух атомов бериллия с уменьшением расстояния между ними (см. рис.6) указывает на стабилизацию этой системы. Пусть небольшой, но четко выраженный минимум $Im \mathcal{E}$ приходится на ту же область расстояний вблизи 4 ат.ед. Полученная нами зависимость τ – времени жизни возбуждений от $\Delta \mathcal{E}$ – энергии возбуждения Be_2 носит явно немонотонный характер. Например, значения $\Delta \mathcal{E} = 0.08 Ry$, $0.09 Ry$, $0.10 Ry$ и соответствующие им значения $\tau = 0.11$ фс, 0.13 фс, 0.10 фс указывают на наличие максимума времени жизни 0.13 фс при энергии возбуждений $0.09 Ry$. Описанное явление в бериллии можно назвать фотоконденсацией со временем жизни возбуждений порядка 0.1 фс.

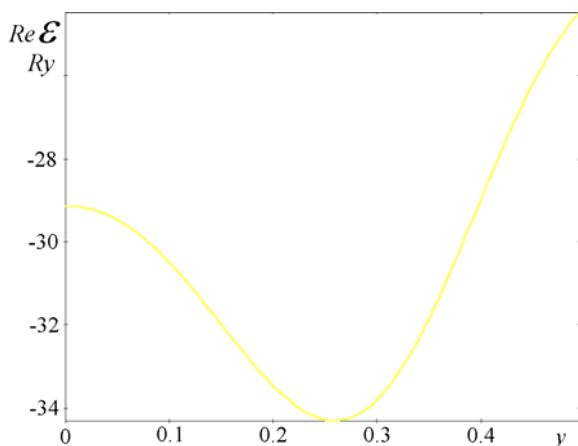


Рис.3. График зависимости действительной части полной энергии атома бериллия от параметра y при возбуждениях атома в оптическом диапазоне энергий.

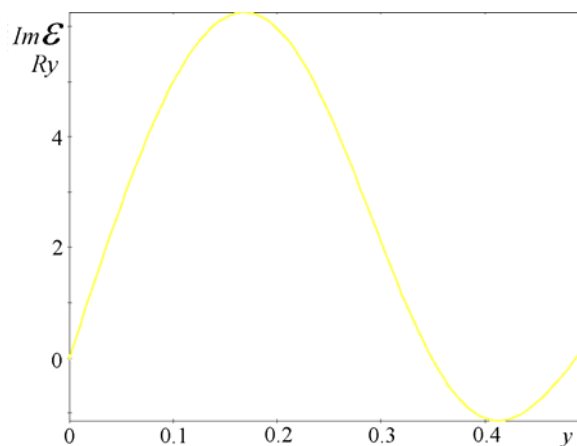


Рис. 4. График зависимости мнимой части полной энергии атома бериллия от параметра y при возбуждениях атома в оптическом диапазоне энергий.

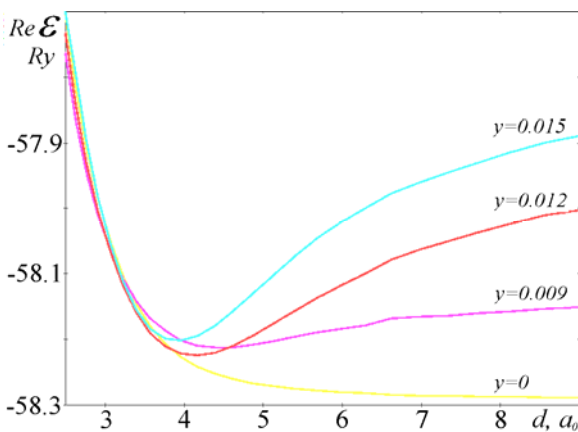


Рис.5. График зависимости действительной части полной энергии электронов двух атомов бериллия от d – расстояния между ними при четырех значениях параметра y в оптическом диапазоне энергий возбуждения. Единицей измерения d служит боровский радиус.

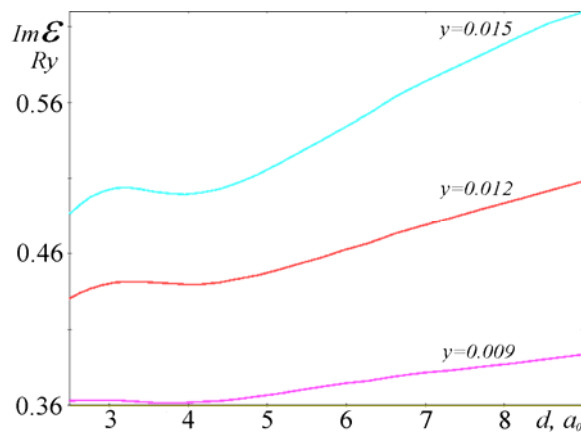


Рис.6. График зависимости мнимой части полной энергии электронов двух атомов бериллия от d – расстояния между ними при трех значениях параметра y в оптическом диапазоне энергий возбуждения. Единицей измерения d служит боровский радиус.

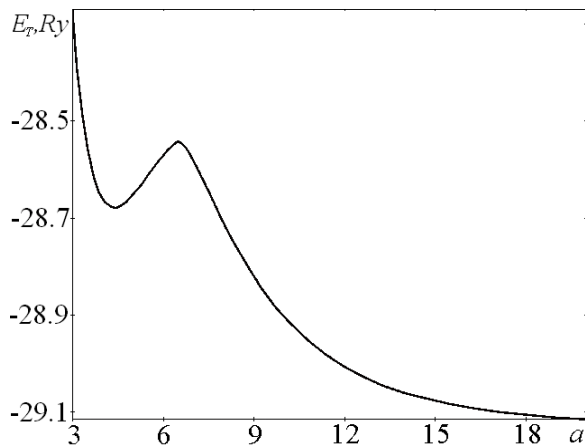


Рис.7. Полная энергия E_T в Ридбергах для электронов бериллия как функция параметра ГПУ решетки a – в боровских радиусах.

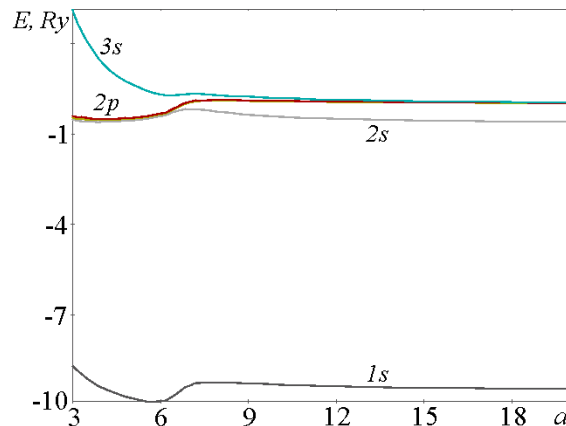


Рис.8. Энергетические уровни энергии E в Ридбергах для электронов бериллия как функция параметра ГПУ решетки a – в боровских радиусах.

Казалось бы, более стабильное возбуждение можно получить, если интересующий нас атом бериллия поместить в поле возможно большего числа других атомов. Известно, что бериллий в кристаллическом состоянии имеет гексагональную плотноупакованную (ГПУ) кристаллическую решетку с отношением параметров $c/a=1.567$. Именно поэтому все последующие расчеты были выполнены для ГПУ-бериллия. Параметр a мы меняли от 20 до 3 боровских радиусов. При этом $c=1.567a$. Результаты вычислений, представленные на рис.7, показывают, что полная энергия электронной системы ГПУ-бериллия имеет минимум при значении $a=4.32$ боровских радиусов. Отметим, что это значение лежит в пределах разброса экспериментальных данных, полученных разными авторами. На рис.8 приведены энергетические состояния электронов симметрии $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ в ГПУ бериллии. Наинизшие по энергии состояния $1s$ - и $2s$ -симметрии заполнены электронами. Выше лежащие состояния $2p$ - и $3s$ -симметрии свободны от электронов в основном состоянии при всех значениях параметра a в интервале от 3 до 20 боровских радиусов. Прочие состояния, не заполненные электронами, не приведены на рис.8, чтобы не загромождать его. Результаты расчета показывают, что при уменьшении значения a начиная с семи боровских радиусов наблюдается s - p гибридизация состояний. Именно при столь малых значениях a используемое в расчетах приближение «средней k -зоны» может оказаться неоправданным для бериллия. Согласие вычисленного значения a – постоянной ГПУ решетки с экспериментом мы объясняем тем, что полная энергия, по минимуму которой было определено это значение, является интегральной характеристикой.

Наличие высокого потенциального барьера порядка $0.15 R_y$ при значении параметра a ГПУ решетки вблизи семи боровских радиусов (см. рис.7) показывает, что переход из газовой фазы напрямую в кристаллическую фазу (либо обратно) весьма затруднен. Более выгодный по энергии и, скорее всего, реализуется на практике переход через ряд возбужденных или метастабильных состояний с образованием многоатомных кластеров. На это указывают расчеты

полной энергии равновесных конфигураций кластеров в решетке ГПУ с параметром настолько большим, что взаимодействием между кластерами можно пренебречь. Для этого достаточно взять $a=20$ боровским радиусам. Полные энергии в Ридбергах для малых кластеров бериллия в расчете на один атом приведены в табл.1. Оказывается, что существование Be_2 энергетически не выгодно. Существование Be_3 также невозможно хотя энергия этого кластера в расчете на один атом существенно ближе к энергии изолированного атома Be_1 . Be_4, Be_5, Be_6 , – устойчивы. Возможно, что через образование таких и, быть может, еще более тяжелых кластеров происходит кристаллизация. В табл.1. приведены энергии для наиболее стабильных структур из всех обнаруженных нами, т.е. обладающих наименьшими значениями полной энергии. Примечательно, что чем больше атомов в кластере, тем большим числом метастабильных состояний он обладает.

Таблица 1. Значения полных энергий E_T в Ридбергах для равновесных конфигураций малых кластеров бериллия в расчете на один атом.

Кластер	Be_1	Be_2	Be_3	Be_4	Be_5	Be_6
E_T, Ry	-29.14	-29.01	-29.13	-29.17	-29.18	-29.19

Для проверки предположения о том, что чем тяжелее димер, тем больше время жизни его возбуждения, мы выбрали магний – элемент из той же второй группы периодической системы Д.И. Менделеева. Результаты вычислений полной энергии возбужденного атома магния как функции параметра y при $x=0, 0.001, 0.002, 0.003$ приведены на рис.9 и рис.10.

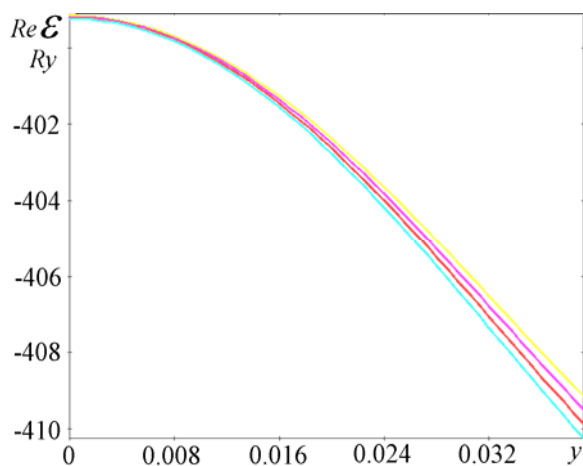


Рис.9. График зависимости действительной части полной энергии атома магния от параметра y при $x=0, 0.001, 0.002, 0.003$. Здесь, чем ниже расположена кривая, тем большему значению параметра x она соответствует.

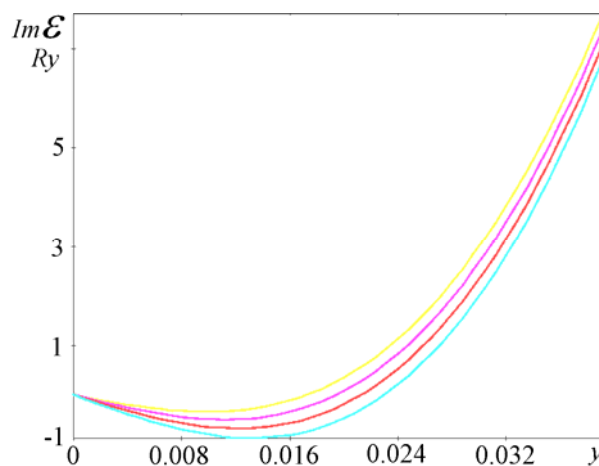


Рис.10. График зависимости мнимой части полной энергии атома магния от параметра y при $x=0, 0.001, 0.002, 0.003$. Здесь, чем ниже расположена кривая, тем большему значению параметра x она соответствует.

$Re\mathcal{E}$ – действительная часть полной энергии, приведенная на рис.9, монотонно убывает с ростом x и y . Это указывает на существование энергетически более выгодных возбужденных состояний относительно основного. Однако время жизни таких состояний всюду конечно за исключением тех состояний, в которых обращается в нуль $Im\mathcal{E}$ – мнимая часть полной энергии. Графики зависимости $Im\mathcal{E}$ от параметра y при $x=0, 0.001, 0.002, 0.003$ приведены на рис.10. Наличие на них точек, в которых $Im\mathcal{E} = 0$, указывает на принципиально возможное существование долгоживущих возбуждений в магнии, не считая основного состояния. Значение $Im\mathcal{E} = 0$, ближайшее к основному, достигается при $x=0$ и $y=0.017$. Именно такие долгоживущие возбуждения в магнии, ближайшие к основному при $x=0$, представляют наибольший интерес. Однако оказать столь интенсивное воздействие на атом, соответствующее значению $y=0.017$, в оптическом диапазоне энергий весьма затруднительно. Тем не менее, получить долгоживущее возбуждение можно, если, например, поместить такой атом в поле, созданное другим атомом. Для проверки этого предположения мы вычислили полную энергию двух атомов магния как функцию расстояния между ними при небольших значениях параметра y . Результаты расчетов, представленные на рис.11, показывают, что $Re\mathcal{E}$ – действительная часть полной энергии электронов двух атомов в возбужденном состоянии всюду меньше полной энергии основного состояния при $y=0$. Более того, она тем меньше, чем больше значение y , однако, время жизни таких возбуждений сокращается с ростом y . Например, при $y=10^{-6}$ оно порядка 80 фс, а при $y=2 \cdot 10^{-6}$ почти что в два раза меньше. Заметим, что эти времена жизни, оцененные из соотношения неопределенностей по мнимой части полной энергии, практически не меняются с расстоянием между атомами вплоть до 7 боровских радиусов для каждого фиксированного значения y (см. рис.12) в отличие от скачкообразного поведения $Re\mathcal{E}$ как функции расстояния, изображенного на рис. 11. Это скачкообразное поведение действительной части полной энергии двух атомов магния, как функции расстояния между ними, мы связываем с перестройкой электронной структуры. Скачкообразное изменение спектра основных состояний $1s$ -симметрии существенно меньше скачкообразных изменений спектра состояний $2s$ -симметрии и $2p$ -симметрии. Мы полагаем, что изменения с расстоянием типа связи в состояниях $2p$ -симметрии привело к скачкообразному изменению спектра и в ниже лежащих по энергии уровнях. Выше лежащие по энергии состояния $3s$ -симметрии и $4s$ -симметрии не испытывают скачков, хотя абсолютные изменения в спектре этих состояний самые большие.

Таким образом, в магнии возможен конденсат возбужденных состояний при любых, даже сколь угодно малых интенсивностях возбуждений в оптическом диапазоне энергий. Однако, чем больше интенсивность, тем меньше время жизни этого возбуждения. Наиболее устойчивое состояние возбуждений реализуется в Mg_2 при расстояниях между атомами порядка 9 боровских радиусов.

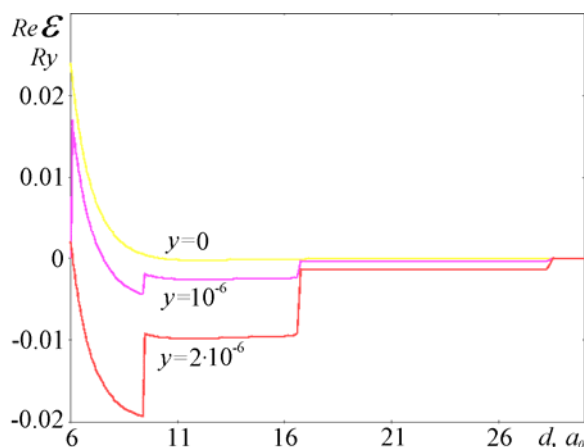


Рис.11. График зависимости действительной части полной энергии электронов двух атомов магния от d – расстояния между ними при трех значениях параметра y и $x=0$ в оптическом диапазоне энергий возбуждения. Единицей измерения d служит a_0 – боровский радиус.

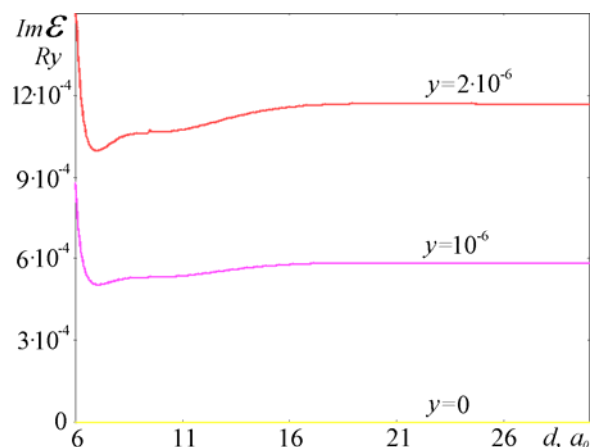


Рис.12. График зависимости мнимой части полной энергии электронов двух атомов магния от d – расстояния между ними при трех значениях параметра y и $x=0$ в оптическом диапазоне энергий возбуждения. Единицей измерения d служит a_0 – боровский радиус.

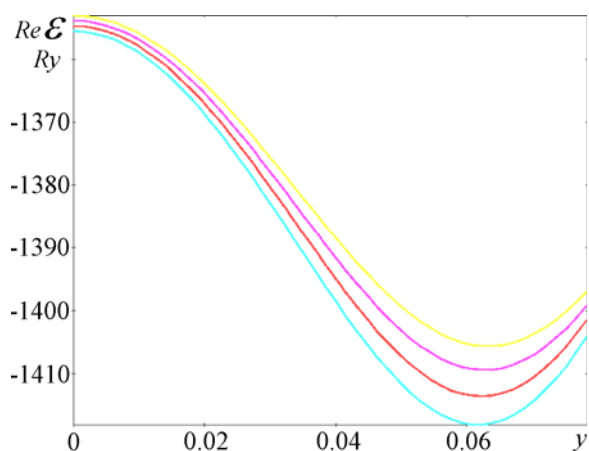


Рис.13. График зависимости действительной части полной энергии атома кальция от параметра y при $x=0, 0.002, 0.004, 0.006$. Здесь, чем ниже расположена кривая, тем большему значению параметра x она соответствует.

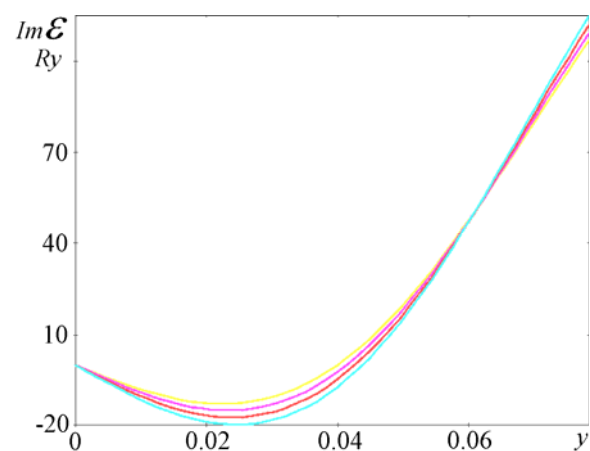


Рис.14. График зависимости мнимой части полной энергии атома кальция от параметра y при $x=0, 0.002, 0.004, 0.006$. Здесь, чем ниже расположена кривая, тем большему значению параметра x она соответствует.

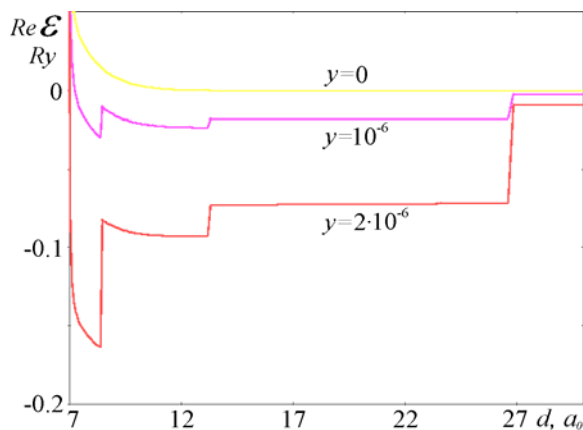


Рис.15. График зависимости действительной части полной энергии электронов двух атомов кальция от d – расстояния между ними при трех значениях параметра y и $x=0$ в оптическом диапазоне энергий возбуждения. Единицей измерения d служит a_0 – боровский радиус.

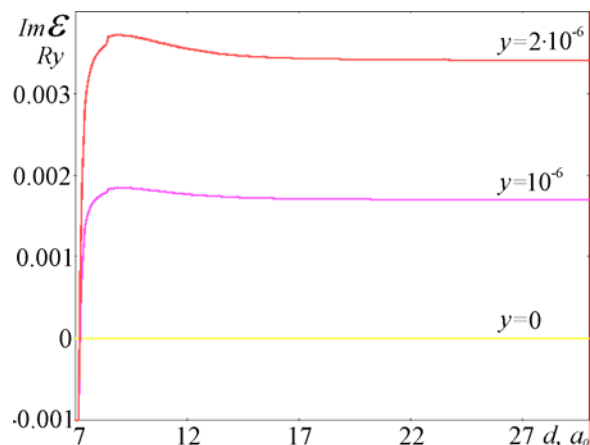


Рис.16. График зависимости мнимой части полной энергии электронов двух атомов кальция от d – расстояния между ними при трех значениях параметра y и $x=0$ в оптическом диапазоне энергий возбуждения. Единицей измерения d служит a_0 – боровский радиус.

Будут ли выполняться обнаруженные тенденции образования конденсата возбужденных состояний в магнии, если в качестве исходного элемента периодической системы Д.И. Менделеева выбрать кальций – еще более тяжелый элемент из той же второй группы? Результаты расчетов полной энергии возбужденного атома кальция как функции параметра y при $x=0$, 0.002, 0.004, 0.006, приведенные на рис. 13 и рис. 14, не обнаруживают качественно новых зависимостей. Количественно же можно утверждать о принципиальной возможности существования долгоживущих возбуждений в кальции, т.к. $Im \mathcal{E} = 0$ при $x=0$ и $y=0.04$ (для магния $y=0.007$). Это означает, что для создания таких возбуждений в кальции требуются существенно более мощные поля, чем для магния. А поскольку атом кальция создает вблизи себя поле более мощное, чем атом магния, представляет интерес вычислить полную энергию двух атомов кальция как функцию расстояния между ними при небольших значениях параметра y . Результаты таких расчетов представлены на рис. 15 и рис. 16. Поведение $Re \mathcal{E}$ – действительной части полной энергии в Ca_2 , приведенное на рис. 15, отличается от соответствующего поведения в Mg_2 (см. рис. 11) лишь положением и глубиной скачков.

Однако, поведение $Im \mathcal{E}$ – мнимой части полной энергии двух атомов кальция как функции расстояния между ними, приведенное на рис.15 отличается от соответствующего поведения для магния (см. рис. 12) не только количественно, но и качественно. В Ca_2 возможно существование долгоживущих возбуждений при расстояниях между атомами порядка 7 боровских радиусов. Именно на таком расстоянии $Im \mathcal{E} = 0$ при всех значениях параметра y , а значение $Re \mathcal{E}$ – действительной части полной энергии находится вблизи минимума (см. рис. 15). Т.е. двум атомам кальция пребывать на расстоянии друг от друга порядка 8

боровских радиусов энергетически более выгодно. К сожалению, время жизни возбуждений при таких расстояниях порядка 8 боровских радиусов невелико: около 25 фс, если $y=10^{-6}$ и около 12 фс, если $y=2 \cdot 10^{-6}$.

В целом же, из трех рассмотренных систем бериллии, магнии, кальция последняя, на наш взгляд, является наиболее перспективной в смысле поиска конденсата долгоживущих возбужденных состояний.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен метод расчета спектральных характеристик и времени распада возбужденных состояний.

2. Предложен метод описания электронной структуры кластеров в решетке, когда взаимодействие с окружающими кластерами мало, но пренебречь им нельзя.

3. Показана принципиальная возможность существования долгоживущих состояний в бериллии, магнии, кальции.

4. Обнаружен конденсат возбужденных состояний в Be_2 при расстояниях между атомами порядка 4 боровских радиусов.

5. Показано, что димеры бериллия устойчивы лишь в условиях внешних воздействий в оптическом диапазоне частот.

6. В магнии возможно образование конденсата возбужденных состояний при любых, даже сколь угодно малых интенсивностях возбуждений. При этом, чем меньше интенсивность, тем больше время жизни этих возбуждений. Наиболее стабильные возбуждения реализуются в Mg_2 при расстояниях между атомами порядка 9 боровских радиусов.

7. В кальции возможно существование долгоживущих возбуждений при расстояниях между атомами порядка 7 боровских радиусов.

8. Показано, что из трех рассмотренных систем: бериллий, магний, кальций, последняя является наиболее перспективной в смысле поиска конденсата долгоживущих возбужденных состояний.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Попов А.В. Энергетическая структура электронов атома бериллия при возбуждениях большой мощности // Восьмая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. Сборник тезисов. Екатеринбург 2002. С.461-463.

2. Попов А.В. Атом бериллия при возбуждениях большой мощности // Физика, радиофизика – новое поколение в науке. Сборник научных работ молодых ученых. Выпуск 3. Барнаул 2002. С.41-43.

3. Попов А.В. Решение спектральной задачи для электронов в атоме, учитывающей ширину энергетических уровней // Оптика и спектроскопия. 2002. Том 93. N1. С.5-7. [Popov A.V. Solution of a Spectral Problem for Electrons in an

Atom Allowing for Energy Level Widths // Optics and Spectroscopy V.93. N1. 2002. PP.1-3].

4. *Попов А.В.* Атомы в поле большой мощности. Фотоконденсация бериллия // Девятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. Сборник тезисов. Красноярск 2003. С.71-72.

5. *Popov A.V.* Search of Rydberg Matter: Beryllium // abstracts of the international conference "Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC-2004)". February 15-20, 2004. Gyeongju, Korea. P4.

6. *Попов А.В.* Конденсат возбужденных состояний // "X Юбилейная международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "современные техника и технологии", посвященная 400-летию г. Томска, 29 марта-2 апреля 2004 г." Труды. Т.2. С.282-284.

7. *Попов А.В.* Физико-химические свойства малых кластеров фторидов 3d-переходных элементов // материалы XLII международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс": Физика. Новосибирск 2004. С.223.

8. *Попов А.В.* Конденсированное возбужденное состояние в бериллии // материалы XLII международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс": Физика. Новосибирск 2004. С.226.

9. *Попов А.В.* Поиск Ридберговской материи: бериллий // Десятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. Сборник тезисов. Москва 2004. С.83-85.

10. *Popov A.V.* Condensed Excited States in Beryllium // abstracts of the II Conference of the Asian Consortium for Computational Materials Science ("ACCMS-2"). July 14-16, 2004. Novosibirsk, Russia. P.142.

11. *Попов А.В.* Математическое описание Ридберговской материи // Молодежь в XXI веке: материалы Пятой краевой молодежной научно-практической конференции. - Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2004. С.220-221.

12. *Попов А.В.* Решение спектральной задачи с учетом ширины энергетических уровней // Всероссийский конкурс среди учащейся молодежи высших учебных заведений Российской Федерации на лучшие научные работы по естественным наукам: Тезисы. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2004. С.110-112.

13. *Попов А.В.* Решение спектральной задачи с учетом ширины энергетических уровней // Федеральная итоговая научно-техническая конференция "Всероссийского конкурса на лучшие научные работы студентов по естественным, техническим наукам (в области высоких технологий) и инновационным научно-образовательным проектам". Материалы итоговой конференции - М.: МИЭМ, 2004. С.360-361.

14. *Попов А.В.* Конденсат возбужденных состояний в бериллии, магнии, кальции // Физика, радиофизика – новое поколение в науке. Межвузовский сборник научных статей молодых ученых. Выпуск 4. Барнаул, 2004. С.138-143.

15. *Попов А.В.* Поиск Ридберговской материи: бериллий // Физика плазмы. 2005. Том 31. №3. С.283-289. [*Popov A.V.* The Search for Rydberg Matter: Beryllium // Plasma Physics Reports. V.31. N3. 2005. PP.253-258].

16. *Попов А.В.* Физико-химические свойства малых кластеров фторидов переходных 3d-элементов. // Журнал физической химии. 2005. Том **79**. №5. С.851-854 [*Popov A.V.* The Physicochemical Properties of Small Clusters of 3d-Transition Metal Fluorides // Russian Journal of Physical Chemistry. Vol. **79**. No.5. 2005. PP. 732-735].
17. *Попов А.В.* Конденсат возбужденных состояний в магнии // Одиннадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. Сборник тезисов. Екатеринбург. 2005. С.56-57.
18. *Попов А.В.* Конденсат возбужденных состояний в кальции // Материалы XLIII международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс": Физика. Новосибирск 2005. С.142.
19. *Попов А.В.* Поиск Ридберговской материи: магний // Известия АлтГУ. Вып.1. 2005. С.142-147.
20. *Popov A.V.* Condensate of Excited States in Beryllium // Proceedings of the 10-th Jubilee International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists "Modern Techniques and Technologies MTT'2004", March 29 - April 2, 2004, Tomsk, Russia. PP.191-192.
21. *Попов А.В.* Конденсат возбужденных состояний в магнии // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2005. Том **128**. № 2. С.227-232. [*Popov A.V.* Condensate of Excited States in Magnesium // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2005. **101**. No. 2. PP. 197-201].
22. *Попов А.В.* Фрактальное движение электронов с переменной слабой памятью и нелокальностью // Известия вузов. Физика. 2005. № 9. С. 52-57. [*Popov A.V.* Fractal Motion of Electrons with Variable Weak Memory and Nonlocality // Russian Physics Journal. 2005. V. 48. N. 9. PP. 947-953].
23. *Попов А.В.* Конденсат возбужденных состояний в бериллии, магнии, кальции // сборник материалов Международной школы-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов», Томск, Россия, 13-16 декабря 2005г. С.116-117.
24. *Попов А.В.* Конденсат возбужденных состояний в бериллии, магнии, кальции // "XI международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "современные техника и технологии", Труды. Т.2. г. Томск, 29 марта-2 апреля 2005. С.311-313.
25. *Попов А.В.* Равновесные состояния малых кластеров фторидов 3d-переходных элементов // "XI международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "современные техника и технологии", Труды. Т.2. г. Томск, 29 марта-2 апреля 2005. С.313-315.
26. *Попов А.В.* Конденсат возбужденных состояний в кальции // Физика плазмы. 2006. Том **32**. №4. С.362-367. [*Popov A.V.* Condensed Excited States in Calcium // Plasma Physics Reports. 2006. V.**32**. N4. PP. 332-336].
27. *Popov A.V.* Search of Rydberg Matter: Beryllium // Computational Materials Science. 2006. V. **36**. PP. 217-220.
28. *Попов А.В.* Образование Ридберговской материи в кальции // Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование. Т. 5: Сборник трудов Второй международной научно-практической конференции

"Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности". 07-09.02.2006, Санкт-Петербург, Россия. 2006. С. 279-280.

29. *Попов А.В.* Электронная структура кластеров в решетке // Двенадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. Сборник тезисов. Новосибирск. 2006. С.156-157.

30. *Попов А.В.* Конденсат возбужденных состояний бериллия, магния, кальция, тезисы международной научной конференции «Ломоносов-2006», Москва. 2006. С. 47-48.

31. *Попов А.В.* Электронная структура кластеров // "XII международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Современные техника и технологии", Труды. Т.2. г. Томск, 27-31 марта 2006. С.248-250.

32. *Popov A.V.* Search for Rydberg Matter: Beryllium, Magnesium, and Calcium // abstracts of the XX International Conference on Atomic Physics ("ICAP-2006"). July 16-21, 2006. Innsbruck. Austria. P.490.

33. *Попов А.В.* Описание электронной структуры атомов, молекул, кластеров при возбуждениях большой мощности // Труды V Международной научной конференции "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах", 28 июля-4августа 2006 г. Томск. С.122-125.

34. *Popov A.V.* Fractal motion of electrons with variable weak memory and nonlocality // abstracts of the XI-th European Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics ("QSCP-XI"). August 20-25, 2006. St.Petersburg. Russia. P. 109.

35. *Popov A.V.* Condensed excited states in beryllium, magnesium, and calcium // abstracts of the XI-th European Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics ("QSCP-XI"). August 20-25, 2006. St.Petersburg. Russia. P. 142.