

ОПИСАНИЕ ОРБИТАЛЬНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ В ЛИТИИ

Попов А.В.

Целенаправленное создание наноструктурных материалов в режиме «самосборки» требует очень глубокого и достаточно полного представления о взаимодействии атомов и кластеров – строительных элементов создаваемых объектов. По своим физическо-химическим свойствам кластеры 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. Они обладают высокой химической активностью, а цепь процессов перехода от одного состояния к другому является сложной и неравновесной. Еще более сложные взаимодействия кластеров происходят в условиях внешних воздействий, с помощью которых можно и управлять этими процессами [1, 2].

Наиболее полное и глубокое понимание процессов, проходящих при переходе кластера из одного промежуточного состояния в другое в условиях внешнего воздействия, 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 и эволюции 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 наноматериалы с заранее заданными свой-

ствами. На сегодняшний день 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.

Целью настоящей работы является создание количественной теории для описания возбужденных состояний электронов многоатомных систем с использованием методов компьютерного моделирования. А также осуществление поиска долгоживущих возбужденных состояний в литии, кластеры которого в основном состоянии достаточно хорошо изучены.

Ранее нами был предложен оригинальный метод описания возбужденных электронных состояний в атомах, учитывающий ширину энергетических уровней [3]. В основе данного метода лежит следующая идея.

Как известно, стандартное решение спектральной задачи основного состояния многоэлектронного атома может быть сведено к проблеме собственных значений, допускающей решения только при целых значениях орбитального квантового числа $l=0,1,2,\dots$ и магнитного квантового числа $m=0,\pm1,\pm2,\dots,\pm l$.

Возбужденные же состояния способны спонтанно распадаться за конечное время τ , и, согласно соотношению неопределенностей, обладают конечной шириной $\Gamma \sim \hbar / \tau$ энергетического уровня. Волновая функция, описывающая эту систему, должна содержать такой экспоненциальный множитель,

ОПИСАНИЕ ОРБИТАЛЬНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ В ЛИТИИ

чтобы все вероятности, определяющиеся квадратом модуля волновой функции, затухали по закону $\exp(-\Gamma t / \hbar)$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp \left\{ -i \left(E - \frac{i\Gamma}{2} \right) \frac{t}{\hbar} \right\} \quad (1)$$

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 (1), удобно искать в виде $\psi = R(r)Y(\theta, \varphi)$. Более того, пусть угловая функция $Y(\theta, \varphi)$ удовлетворяет тем же уравнениям основного состояния, но регулярна только по φ . Произвольное поведение этой функции на сфере по переменной θ снимает ограничение на целочисленные значения параметра l и, тем самым, позволяет включить в рассмотрение орбитальные переходы электронов. Будем считать l , 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:

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

Здесь $\mathbf{F}$ – оператор Фока для атома в основном состоянии, $u = x(x+2l+1) - y^2$, $v = y(2x+2l+1)$. Заметим, что при $y \neq 0$ задача (2) 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 уравнений (2) можно проследить по минимуму полной энергии возбужденного атома за его спектральными характеристиками, обусловленными орбитальными переходами электронов.

Нами проведено обобщение этой идеи для описания возбужденных состояний в многоатомных наносистемах, таких как кластеры [4].

Результаты самосогласованных расчетов, представленные на рис.1, показывают, что зависимости $Re \varepsilon$ – действительных час-

тей полных энергий системы двух атомов лития от d – расстояния между ними практически совпадают при всех выше указанных значениях y . Совместное существование двух атомов лития при больших расстояниях между ними вплоть до 13 боровских радиусов оказывается энергетически не выгодным. Но на пике зависимости $Re \varepsilon$ от d при расстоянии между атомами, равном 13 боровским радиусам, происходит перестройка электронной структуры, а именно снятие вырождения состояний $1s$ -симметрии. Мнимая часть полной энергии (заметим, что модуль этой величины есть вероятность распада возбуждения в единицу времени) при этом обращается в нуль (см. рис.2). Таким образом, указанное состояние при расстоянии между атомами, равном 13 боровским радиусам, является долгоживущим, пока система Li_2 находится в поле внешнего воздействия.

Другое долгоживущее состояние, когда $Im \varepsilon = 0$, приходится на расстояние между атомами, равное 5,8 боровских радиусов (см. рис.2), соответствующее при этом минимуму $Re \varepsilon$ – действительной части полной энергии системы двух атомов (см. рис.1). Указанное состояние является стабильным, а расстояние между атомами соответствует экспериментально наблюдаемому.

Мнимая часть полной энергии $Im \varepsilon$ обращается в нуль и при расстоянии между атомами около трех боровских радиусов (см. рис.2). Действительная часть полной энергии $Re \varepsilon$ при этом достигает достаточно больших значений (см. рис.1). В принципе и это долгоживущее возбуждение реализуемо.

Полученные нами данные позволяют предполагать, что если интересующий нас атом поместить в поле двух, трех, или большего числа атомов, то может образоваться кластер, стабильный по энергии и с продолжительным временем жизни при примерно таких же расстояниях между атомами. Для проверки этого предположения мы вычислили полную энергию трех атомов лития как функцию расстояния между ними при $x=0$ и еще меньших значениях параметра $y=0, 2 \cdot 10^{-6}, 4 \cdot 10^{-6}, 6 \cdot 10^{-6}, 8 \cdot 10^{-6}$. Результаты расчетов показывают, что действительная часть полной энергии качественно ведет себя так же, как и для двух атомов. Мнимая часть полной энергии электронов обращается в нуль при таких же значениях расстояний между атомами, что и в системе Li_2 .

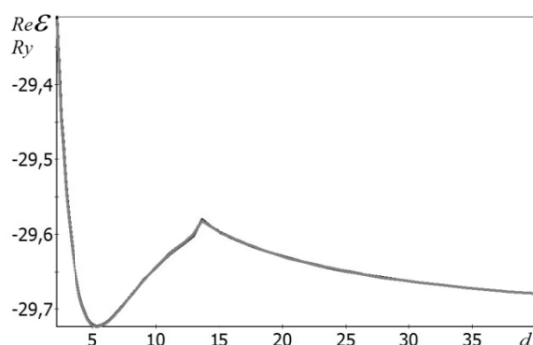


Рисунок 1- Зависимость действительных частей полных энергий двух атомов лития в зависимости от d - расстояния между ними в боровских радиусах. Здесь, все линии при $x=0$ и $y=0, 2 \cdot 10^{-5}, 4 \cdot 10^{-5}, 6 \cdot 10^{-5}, 8 \cdot 10^{-5}$ практически совпадают

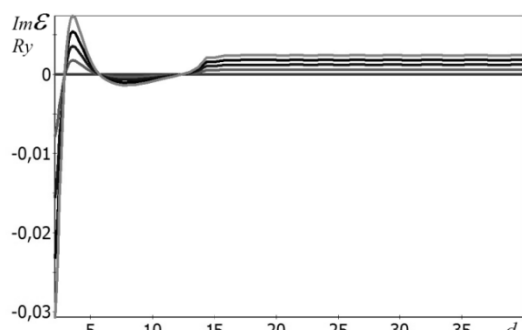


Рисунок 2- Зависимость мнимых частей полных энергий двух атомов лития в зависимости от d - расстояния между ними при $x=0$ и $y=0, 2 \cdot 10^{-5}, 4 \cdot 10^{-5}, 6 \cdot 10^{-5}, 8 \cdot 10^{-5}$. Здесь, линия с большим отклонением от прямой $Im E=0$ соответствует большему значению параметра y

Для проверки обнаруженных закономерностей мы вычислили полную энергию четырех атомов лития как функцию расстояния

между ними при тех же значениях параметров $x=0$ и $y=0, 2 \cdot 10^{-7}, 4 \cdot 10^{-7}, 6 \cdot 10^{-7}, 8 \cdot 10^{-7}$. Результаты расчетов подтверждают наши предположения. Ввиду того, что качественных изменений в структуре не обнаружено, мы не приводим графических представлений для трехатомных и четырехатомных систем. Обнаруженные долгоживущие состояния в литии могут быть объяснены наличием сильных корреляций ферми-систем в полях внешних возбуждений [5].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-02-90703).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слабко В.В., Хачатрян Г.Г., Александровский А.С. Управляемая внешним световым полем самоорганизованная агрегация малых металлических частиц // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 84. – № 6. – С. 360–364.
2. Балыкин, В.И. Атомно-проекционная параллельная фабрикация наноструктур // УФН. – 2007. – Т. 177. – № 7. – С. 780–786.
3. Попов, А.В. Решение спектральной задачи для электронов в атоме, учитывающей ширину энергетических уровней // Оптика и спектроскопия. – 2002. – Т. 93. – № 1. – С. 5–7.
4. Попов, А.В. Конденсат возбужденных состояний в бериллии // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – № 8. – С. 1530–1534.
5. Шагинян В.Р., Амусья М.Я., Попов К.Г. Универсальное поведение сильнокоррелированных ферми-систем // УФН. – 2007. – Т. 177. – № 6. – С. 585–618.