

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОРБИТАЛЬНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ В КЛАСТЕРАХ

Попов В.В.

Современная теория несамосопряженных операторов еще далека от той степени завершенности, которая позволяет включать ее в физические учебники. Уже поэтому создание такой теории является весьма актуальной задачей. Не менее важным является и применение этой теории к описанию открытых систем, систем с поглощением и излучением. Применение несамосопряженных операторов позволяет на качественно новом уровне выполнять моделирование процессов, протекающих в открытых системах, в рамках единой *ab initio* схемы рассчитывать большую совокупность различных свойств материала, получать достаточно полное представление о свойствах вещества, даже еще не синтезированного. При этом большое внимание важно уделить именно количественному расчету, т. е. явления и процессы, происходящие в открытых системах, определяются большим количеством конкурирующих факторов, не позволяющих ограничиться качественными соображениями.

Окружающий нас мир представим как совокупность открытых систем, включающих в себя атомы, молекулы, кластеры. Самоорганизованная агрегация атомов, молекул, кластеров является естественной в живой природе. В неживой природе целенаправленное создание наноструктурных материалов в режиме «самосборки» требует очень глубокого и достаточно полного представления о взаимодействии атомов, молекул и кластеров.

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. Кластеры обладают высокой химической активностью, а цепь процессов перехода от одного состояния к другому является сложной и неравновесной. Еще более сложные процессы взаимодействия кластеров происходят в условиях внешних воздействий, с помощью которых можно и управлять этими процессами [1, 2].

Целью работы является развитие и применение теории несамосопряженных опера-

торов для описания орбитальных возбуждений атомных систем с использованием методов компьютерного моделирования. Практическая реализация этой теории направлена на создание термоэмиссионных, фотоэлектрических и плазменных преобразователей энергии с более высокими значениями КПД по сравнению с КПД современных устройств прямого преобразования тепловой и световой энергии в электрическую. Для оптимизации таких преобразователей часто требуются данные об элементарных процессах, происходящих в веществе [3]. Объектом исследования мы выбрали натрий. В качестве буферных газов – гелий и неон.

В качестве базовой мы использовали теорию функционала электронной плотности, изначально предназначенную для описания основного состояния. Проведено обобщение этой теории для описания одноэлектронных возбуждений, учитывающих ширину энергетических уровней. Идея учитывать ширину энергетических уровней впервые использовалась в [4] при вычислении возбужденных волновых функций в атоме водорода. Описание возбужденных состояний многоэлектронных атомов предложено в [5]. В настоящей работе проведено обобщение этой идеи для описания возбужденных состояний в кластерах.

Нами выполнены самосогласованные расчеты спектров и полных энергий электронов в атомах, двух-, трех- и четырехатомных кластерах натрия, гелия и неона при различных расстояниях между атомами. Задача на собственные значения эффективного одночастичного уравнения Кона-Шема с обменно-корреляционными потенциалами различного вида решалась методом Рутана в базисе гауссовых функций [6].

Результаты моделирования показывают, что атомы натрия, гелия или неона, помещенные в поле большой интенсивности, сравнимое с интенсивностью поля в самом атоме, могут перейти в возбужденное состояние с полной энергией, как большей, так и меньшей энергии основного состояния, и пребывать в таком состоянии неограниченно долго. Однако оказать столь интенсивное воздействие на атом, соответствующее значениям параметра возбуждения $u > 0.3$, скорее

всего, нереально. Практически используемые поля воздействия на атом предполагают изменение параметра y до тысячных, в крайнем случае, до сотых долей единицы.

Более подробно остановимся на обсуждении результатов расчета двухатомных систем. Нами обнаружены неограниченно долго живущие возбуждения в полях реально достижимых интенсивностей в системе Na-Na при расстояниях между атомами порядка 4 и 11 боровских радиусов, при которых мнимая часть полной энергии обращается в нуль (см. рисунок 2). При этом скачкообразное поведение действительной части полной энергии мы объясняем перестройкой электронной структуры в системе двух возбужденных атомов натрия с изменением расстояния между ними (см. рисунок 1).

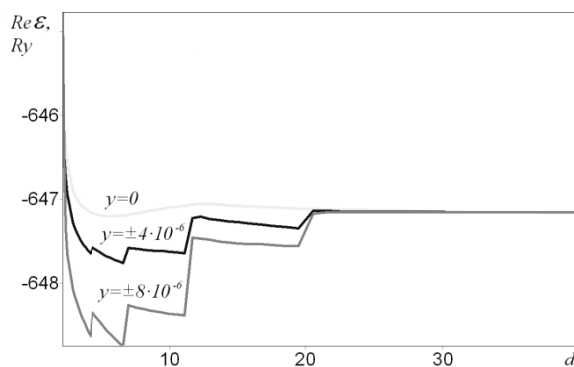


Рисунок 1-Зависимости действительных частей полных энергий двух атомов натрия от d - расстояния между ними в боровских радиусах при $x=0$ и $y=0, \pm 4 \cdot 10^{-6}, \pm 8 \cdot 10^{-6}$

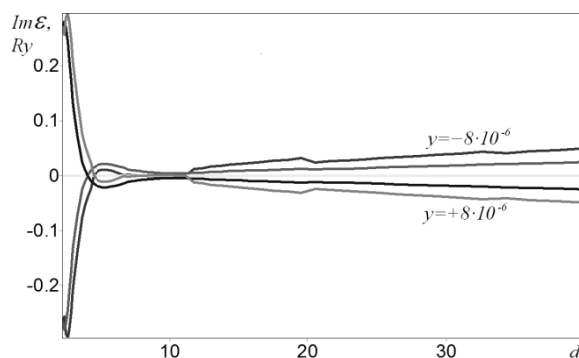


Рисунок 2 - Зависимости мнимых частей полных энергий двух атомов натрия от d - расстояния между ними в боровских радиусах при $x=0$ и $y=0, \pm 4 \cdot 10^{-6}, \pm 8 \cdot 10^{-6}$

Результаты расчетов, представленные на рисунке 3, показывают, что энергия основного состояния системы Na-He при любых расстояниях между ними больше энергии основного состояния изолированных атомов натрия и гелия. Это означает, что этим ато-

мам энергетически более выгодно существовать порознь. Заметим далее, что действительная часть полной энергии системы Na-He в возбужденном состоянии уменьшается при сближении атомов, достигая минимума при расстояниях тем меньших, чем больше параметр y , увеличение которого соответствует большей интенсивности внешнего воздействия. В этой же области при расстояниях порядка 5.5 и 3.3 боровских радиусов и малых значения параметра возбуждения y мнимая часть полной энергии обращается в нуль, что указывает на существование неограниченно долго живущих возбуждений (см. рисунок 4). С увеличением y возникает еще одно долгоживущее возбуждение при расстоянии порядка 2.5 боровских радиусов.

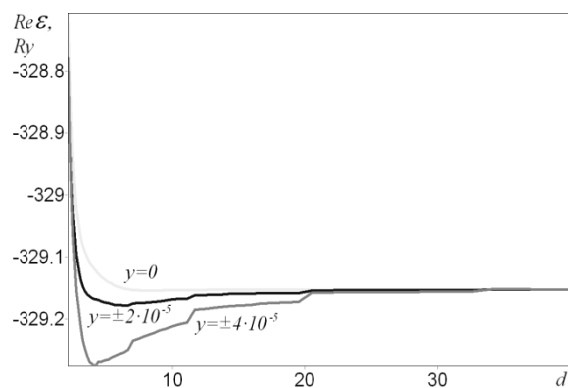


Рисунок 3 - Зависимости действительной части полной энергии системы Na-He от d - расстояния (в боровских радиусах) между атомами при $x=0$ и $y=0, \pm 2 \cdot 10^{-5}, \pm 4 \cdot 10^{-5}$.

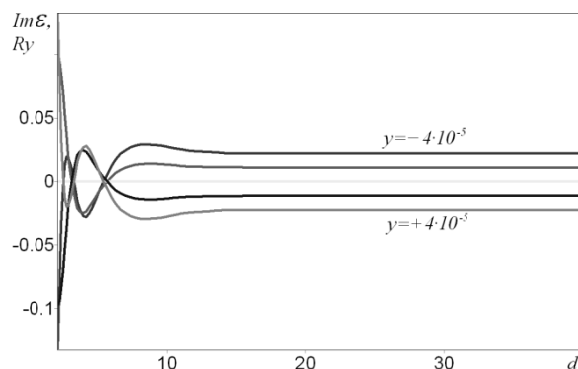


Рисунок 4-Зависимости мнимой части полной энергии системы Na-He от d - расстояния (в боровских радиусах) между атомами при $x=0$ и $y=0, \pm 2 \cdot 10^{-5}, \pm 4 \cdot 10^{-5}$

Результаты расчетов, представленные на рис.5, показывают, что энергия основного состояния двухатомной системы Na-Ne при любых расстояниях между атомами натрия и неона больше энергии основного состояния изолированных атомов. Это означает, что

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОРБИТАЛЬНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ В КЛАСТЕРАХ

атомам натрия и неона энергетически более выгодно существовать порознь. Заметим далее, что действительная часть полной энергии системы Na-Ne в возбужденном состоянии достигает пяти локальных минимумов при расстояниях между атомами порядка 33, 20, 11, 7 и 4 боровских радиусов. Причем глубина этих минимумов тем больше, чем больше параметр y , увеличение которого соответствует большей интенсивности внешнего воздействия. Однако, лишь при расстоянии порядка 4 боровских радиусов существуют неограниченно долго живущих возбуждений (см. рис.6). При расстоянии между атомами порядка 11 боровских радиусов мнимая часть полной энергии достаточно близко подходит к нулю, однако достигает нулевого значения лишь при $y=0$, и возрастает с ростом y . Это принципиально отличает поведение системы Na-Ne от поведения Na-Na, в которой четко фиксируется долгоживущее возбуждение при расстоянии между атомами порядка 11 боровских радиусов (см. рис.2).

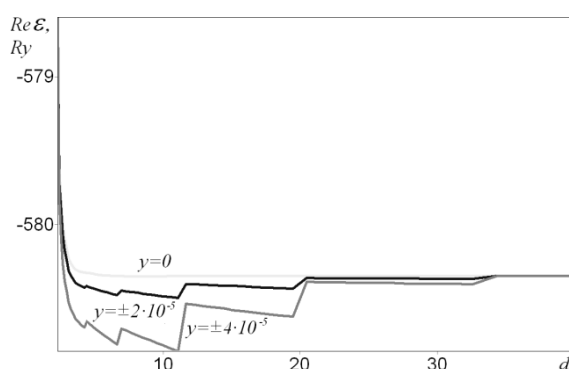


Рисунок 5 - Зависимости действительной части полной энергии двухатомной системы Na-Ne от d – расстояния (в боровских радиусах) между двумя атомами при $x=0$ и пяти значениях параметра $y=0, \pm 2 \cdot 10^{-5}, \pm 4 \cdot 10^{-5}$.

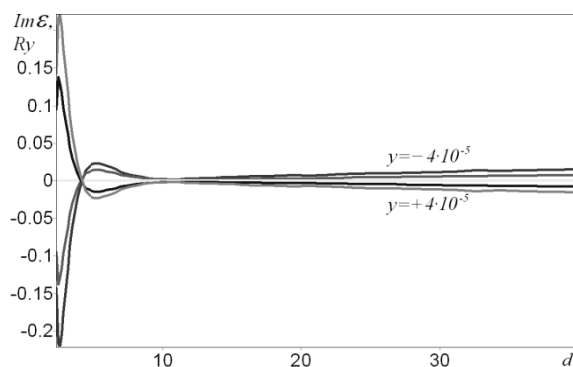


Рисунок 6 - Зависимости мнимой части полной энергии двухатомной системы Na-Ne от d – расстояния (в боровских радиусах) между двумя атомами при $x=0$ и пяти значениях параметра $y=0, \pm 2 \cdot 10^{-5}, \pm 4 \cdot 10^{-5}$.

Отметим, что использование приближения локальной плотности с другими обменно-корреляционными потенциалами в теории функционала электронной плотности [7-9] приводит лишь к несущественным количественным изменениям. Качественное поведение спектральных линий, полных энергий и межатомные расстояния долгоживущих возбуждений остаются неизменными. Столь необычное вышеописанное поведение атомов натрия в атмосфере гелия и неона вполне объясняется сильными корреляциями ферми систем [10] в поле внешних возбуждений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слабко В. В., Хачатрян Г. Г., Александровский А. С. Управляемая внешним световым полем самоорганизованная агрегация малых металлических частиц. // Письма в ЖЭТФ, т. 84, С. 360 (2006).
2. Балыкин, В. И. Атомно-проекционная параллельная фабрикация наноструктур. // УФН, т. 177, С. 780 (2007).
3. Горбунов Н.А., Flamant G. Качественная модель плазменного фотоэлектрического преобразователя. // ЖТФ, т. 79, с. 72 (2009).
4. Янавичус А., Шучуров В. Водородные волновые функции, учитывающие ширину уровня. // Литовский физический сборник, т. 8, С. 47 (1968).
5. Попов, А.В. Решение спектральной задачи для электронов в атоме, учитывающей ширину энергетических уровней. // Оптика и спектроскопия, т. 93, С. 5 (2002).
6. Huzinaga S. Gaussian-type functions for polyatomic systems. I. // J. Chem. Phys., v. 42, p.1293 (1965).
7. Barth von U., Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin-polarized case. // J. Phys. C., v.5, p.1629 (1972).
8. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculation. // Canad. J. Phys., v. 58, p. 1200 (1980).
9. Perdew J. P., Wang L. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. // Phys. Rev. B, v. 45, p. 13244 (1992).
10. Шагинян В.Р., Амусья М.Я., Попов К.Г. Универсальное поведение сильнокоррелированных ферми-систем. // УФН, т. 177, С. 585 (2007).