

КВАНТОВАЯ ПОПРАВКА К ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ЭЛЕКТРОНА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОМ КЛАСТЕРЕ

© В.В.Погосов, И.Т.Якубов

Институт высоких температур Российской академии наук,
127412 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 22 января 1996 г.
В окончательной редакции 25 апреля 1996 г.)

Предлагается последовательная процедура нахождения размерной зависимости энергии связи электрона в диэлектрических кластерах большого радиуса R . В приближении эффективной среды с использованием теории рассеяния легких частиц в жидкостях с высокой поляризуемостью для энергии связи построена теория возмущения по малым параметрам \bar{r}/R и L/\bar{r} (L — длина рассеяния частицы в конденсированной среде, \bar{r} — среднее межатомное расстояние). Оценки выполнены для кластера ксенона в тройной точке.

Исследованию состояния заряженной легкой частицы в диэлектрических и металлических объектах со сферической поверхностью значительной кривизны (электроны в кластерах, позитроны в вакансиях) посвящено множество работ. Основной характеристикой таких состояний является энергия связи. Если размеры объекта имеют атомарный масштаб, оценки энергии связи возможны только численными методами. В противоположном случае больших кластеров энергия связи определяется по энергии основного состояния в протяженном конденсированном веществе с учетом первых размерных поправок, обусловленных кривизной поверхности [1–3]. В последнее время одним из объектов пристального внимания явились кластеры, состоящие из атомов благородных газов [4].

Атомы благородных газов (Ar, Kr, Xe) не способны захватывать электроны, так как имеют заполненные электронные оболочки. С другой стороны, они обладают большой поляризуемостью, что способствует возрастанию роли притягивающего поляризационного взаимодействия по мере роста кластера от димера до массивного конденсата, в котором, как хорошо известно (см., например, [5,6]), энергия связи избыточного электрона принимает положительные значения. Энергия прилипания электрона определяется конкуренцией его кинетической энергии и поляризационной энергии кластера. Вследствие этого логично ввести понятие «критического» размера кластера, для которого энергия связи электрона близка к нулю. Для ксенона такие кластеры были экспериментально обнаружены [7]. При обычных условиях они содержат всего шесть-семь атомов.

Среди разнообразных теоретических подходов выделим два [8,9], хорошо описывающих измерения в [7]. В [8] теория построена в приближении эффективной среды, а в [9] расчеты велись методом молекулярной динамики. Как следствие в теории [4,8] найдена асимптотика энергии связи в диэлектрических кластерах, которая соответствует результатам классической электродинамики. С позиций теории рассеяния легкой частицы в среде [5,6] эта асимптотика видоизменяется.

Для диэлектрических кластеров радиуса R энергия связи электрона E_b , по определению равная работе по перемещению точечного заряда из центра кластера на бесконечность, может быть представлена в виде (см., например, [8])

$$E_b = -V_0(\infty) - \frac{e^2}{2R} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}, \quad (1)$$

где $V_0(\infty)$ — энергия основного состояния электрона в полубесконечном диэлектрике с проницаемостью ε , $V < 0$, второй член в (1) — классическая размерная поправка [10], обусловленная поляризационным взаимодействием электрона с диэлектрической сферой радиуса R (N атомами кластера), $R = N^{1/3} \bar{r}$, \bar{r} — среднее расстояние между атомами в диэлектрике. Формула (1) может быть уточнена.

В данной работе предлагается последовательная процедура нахождения размерной зависимости $E_b(R)$ для электрона в больших диэлектрических кластерах.

Рассматриваются вещества, кластеры которых для электронов представляют собой потенциальную яму. Состояния связанного электрона квантованны. Тепловое возбуждение мало, и электрон находится в основном состоянии, при описании которого используются представления о рассеянии медленной квантовой частицы в среде (длина рассеяния L). Поэтому следующий член в (1) — кинетическая энергия электрона $\sim \hbar^2/mR^2$ с обратным знаком, к которой находятся поправки по малому параметру L/\bar{r} .

1. Энергия прилипания электронов в приближении эффективной среды

Волновая функция электрона в кластере, состоящем из N атомов, удовлетворяет уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \Psi(\mathbf{r}) = -E_b \Psi(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где $V(\mathbf{r})$ — электрон-атомный потенциал.

Разобьем условно кластер на N сферических ячеек Вигнера-Зейтца радиусом \bar{r} по числу атомов. Ячеечный muffin-tin-потенциал для электрона $V_{WS}(\mathbf{r})$ заменяется на сферически-симметричный. Его можно записать в виде суммы электрон-атомного потенциала в ячейке $V_a(\mathbf{r}) = -\alpha e^2/2r^4$, обрезанного на границе ячейки, и потенциального поля поляризационного происхождения от окружающих атомов $V_p(\mathbf{r})$.

Поляризационную компоненту $V_p(r)$ определим в приближении сплошной среды как

$$V_0(r) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \mathbf{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (3a)$$

где $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — дипольный момент точки \mathbf{r}' , наведенный электроном, находящимся в точке \mathbf{r} , \mathbf{E}_0 — поле электрона в вакууме. Воспользовавшись определением $\mathbf{P} = -\mathbf{E}_m(1 - \epsilon)/4\pi$, перепишем (3a) в виде

$$V_p(r) = -\frac{\epsilon - 1}{8\pi} \int d\mathbf{r}' \mathbf{E}_m \mathbf{E}_0 = \frac{1 - \epsilon}{8\pi} \int d\mathbf{r}' \nabla \varphi_m \nabla \varphi_0, \quad (3b)$$

где $\varphi_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — электростатический потенциал электрона в диэлектрической сфере [10],

$$\varphi_m = \frac{-e}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{-e}{\epsilon} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\epsilon - 1)(k + 1)}{k(\epsilon + 1) + 1} (r r')^k R^{-2k-1} P_k(\cos \theta),$$

где угол θ — угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' , $\varphi_0 = -e/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. В приближении Клазиуса-Моссотти диэлектрическая константа записывается в виде $\epsilon = 1 + 3\alpha/(\bar{r}^3 - \alpha)$, где α — поляризуемость атомов, $\alpha/\bar{r}^3 \ll 1$.

Рассмотрим электрон в ячейке, совмещенной с центром кластера. Тогда $r < \bar{r}$, $\bar{r} < r' < R$. Потенциал окружения создается атомами, находящимися от центра ячейки на расстояниях, задаваемых парной корреляционной функцией $g(r)$. В простейшем виде $g(r) = \{0, r < \sigma; 1, r \geq \sigma\}$, где σ — параметр потенциала Леннарда-Джонса, $\sigma > \bar{r}$. Далее, используя интегральную теорему Грина, получим

$$V_p(r) = \frac{1 - \epsilon}{8\pi} \left[\oint_{\sigma} \varphi_m \nabla \varphi_0 dS + \int_R \varphi_m \nabla \varphi_0 dS + \int d\mathbf{r}' \varphi_m \Delta \varphi_0 \right]. \quad (4)$$

Первый и второй интегралы берутся по поверхностям радиуса σ и R соответственно, третий интеграл — по объему между этими поверхностями. Этот интеграл равен нулю, так как электрон отсутствует в этой области и $\Delta \varphi_0 = 0$. С использованием разложения $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}_{k=0} = \sum r^k r'^{-k-1} P_k(\cos \theta)$ и условия ортогональности полиномов Лежандра интегрирование в (4) для случая, когда электрон находится в центральной ячейке (рис. 1), приводит к результату

$$V_p(r, R) = V_p(0, \infty) \left[1 - \frac{\sigma}{R} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k + 1}{2k + 1} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{2k} - \frac{2\epsilon + 4}{3(\epsilon + 2)} \frac{\sigma}{R} \left(\frac{r}{R}\right)^{2k} \right], \quad (5)$$

где $V_p(0, \infty) = -3\alpha e^2 f / (2\bar{r}^3 \sigma)$, $f = (\epsilon - 1)/\epsilon = 1 - 2\alpha/\bar{r}^3$ — лоренц-лоренцевский фактор локального поля [11]. При $R \rightarrow \infty$ выражение (5) совпадает с соответствующим результатом работы [5]. Появляющиеся размерные поправки ослабляют поляризационный вклад в энергию

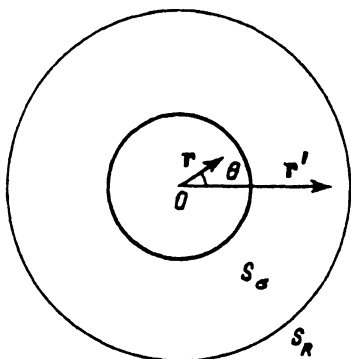


Рис. 1. Электрон в центральной ячейке Вигнера-Зейтца диэлектрической сферы.

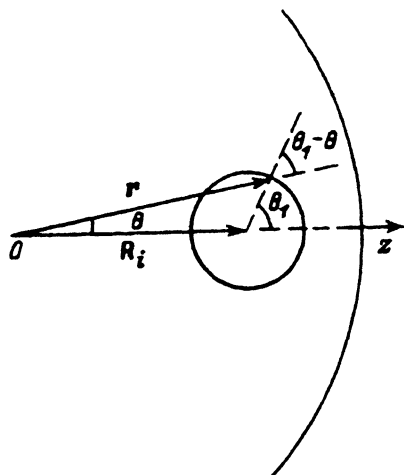


Рис. 2. Качественная схема для вычисления интеграла по поверхности i -й ячейки.

основного состояния электрона, что обусловлено недостатком соседей по сравнению со случаем $R \rightarrow \infty$. Удобно представить $V_p(r, R) = U_0(R) + U_{env}(r, R)$, где в соответствии с (5) $U_0(R) = V_p(0, \infty)(1 - \sigma/R)$, тем самым выделив координатную зависимость потенциального профиля. Тогда уравнение (2) можно переписать в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N [V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + U_{env}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \Psi(\mathbf{r}) = -(E_b + U_0(R)) \Psi(\mathbf{r}). \quad (6)$$

$U_0(R)$ рассматривается как поляризационный сдвиг уровня энергии.

Предположим, что потенциальное поле обладает «средней» трансляционной симметрией [12]. Тогда, как это принято в теории конденсированного состояния, удобно представить $\Psi(\mathbf{r})$ в виде произведения двух функций

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_c(\mathbf{r})u(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где функция $\Psi_c(\mathbf{r})$, меняющаяся на масштабе всего кластера, модулируется на межатомных расстояниях функцией $u(\mathbf{r})$. Функция $u(\mathbf{r})$ внутри ячейки, центрированной, например, в точке \mathbf{R}_i , будет совпадать с волновой функцией $u_{WS}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$, удовлетворяющей уравнению Шредингера в ячейке Вигнера-Зейтца

$$u(\mathbf{r}) = u_{WS}(r), \quad r < \bar{r}. \quad (8)$$

Решение задачи для электрона в центральной ячейке позволит определить энергию его основного состояния с учетом поправок, обусловленных конечной кривизной поверхности ограниченного образца. Обозначим энергию основного состояния электрона в ячейке как $T_0(R)$. Она является собственным значением решения уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u_{WS}(r) + [V_a(r) + U_{env}(r)] u_{WS}(r) = T_0(R) u_{WS}(r) \quad (9)$$

с граничным условием $\nabla u_{WS}(r)|_{\bar{r}} = 0$, т.е. функция $u_{WS}(r)$ ведет себя как сферическая волна на границе ячейки. Решение уравнения (9) может быть упрощено путем замены потенциального профиля в ячейке на второе граничное условие $u_{WS}(r)|_{L(R)} = 0$. Для этого должно выполняться неравенство $L(R)/\bar{r} \ll 1$. Величина $L(R)$ является длиной рассеяния электрона в среде. Для безграничной среды метод определения величины $L(\infty)$ изложен в [5]. В этом случае при ее определении используется потенциал окружения $U_{env}(r, \infty)$. Следует отметить, что длина рассеяния электрона L_0 на атомах Ag, Kг, Хе отрицательна по величине, а в их конденсатах становится положительной [5,6]. Ее размерную зависимость можно определить аналогичным образом, используя $U_{env}(r, R)$ (см. комментарии к формуле (5)). Оказывается, что $L(R) = L(\infty) + O(1/R^3)$.

Подстановка выражения для волновой функции

$$u_{WS}(r) = \frac{A}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sin\{q_0[r - L(R)]\}}{q_0 r} \quad (10)$$

во второе граничное условие дает, как известно, уравнение $\text{tg}\{q_0[\bar{r} - L(R)]\} = q_0 \bar{r}$ для нахождения величины $T_0(R) = \hbar^2 q_0^2(R)/2m$. Ее размерная зависимость автоматически устанавливается по зависимости $L(R)$, т.е. $T_0(R) = T_0(\infty) + O(1/R^3)$. В дальнейшем мы будем пренебрегать этой слабой размерной зависимостью в T_0 . Для удобства анализа введем оптическое приближение

$$q_0^2/2 = 3L/2\bar{r}^3, \quad (11)$$

которое явно содержит независимый малый параметр $\xi = L/\bar{r}$.

Используя решение уравнения Шредингера в ячейке, можно записать уравнение для функции $\Psi_c(r)$. Подставим (7), (9) в уравнение (6), которое после простых преобразований может быть переписано в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_c(r) - \frac{\hbar}{m} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla u_{WS}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)}{u_{WS}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)} \nabla \Psi_c(r) = -(E_b + V_0(R)) \Psi_c(r). \quad (12)$$

Величина $V_0(R) = U_0(R) + T_0(R)$ при $R \rightarrow \infty$ совпадает с энергией «дна зоны» проводимости электронов, инжектированных в безграничный диэлектрик,

$$V_0(R) = V_0(\infty) + \frac{3}{2} \frac{\alpha \epsilon^2}{\bar{r}^3 R} f + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \quad (13)$$

где $V_0(\infty) = -3\alpha \epsilon^2 f / (2\bar{r}^3 \sigma) + 3\hbar^2 L / (2m\bar{r}^3)$. Если пренебречь остальными членами, то $E_b = -V_0(R)$, что соответствует результату классической электродинамики (1).

Уравнение (12) содержит «потенциальный профиль» в виде перекрестного члена. Перекрестный член в (12) может быть учтен по теории возмущений. Ранее подобная процедура выполнялась с целью

определения энергии основного состояния и эффективной массы электронов [13,14] и позитронов [15] в безграничных металлах. В [13,14] теория возмущения строилась на базе ячеечных волновых функций, а $\Psi_c(r)$ выбиралась в виде плоской волны. В [15] авторы раскладывали $\Psi_c(r)$ по плоским волнам в кристалле. В нашем случае ситуация иная. На передний план поставлены граничные условия для Ψ_c на поверхности кластера, что приводит к дискретному энергетическому спектру электрона в кластере. После усреднения по объемам ячеек поле возмущений в кластере становится изотропным и центрально-симметричным.

2. Теория возмущений

Если кинетическая энергия электрона много меньше энергии «дна зоны» $|V_0(R)|$, рассматриваемый случай близок к режиму бесконечно глубокой ямы. Тогда граничное условие в уравнении (12) имеет вид $\Psi_c(r=R) = 0$. В этом случае удобно разложить $\Psi_c(r)$ по базису волновых функций бесконечно глубокой ямы и выразить энергию связи в виде

$$E_b = -V_0(R) - \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} + E^{(1)} + E^{(2)} \right), \quad (14)$$

где в качестве возмущения выбран оператор

$$\delta V(r) = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla u_{WS}}{u_{WS}} \nabla. \quad (15)$$

Диагональный матричный элемент представляет собой поле $\delta V(r)$, усредненное по основному состоянию с квантовыми числами $n = 1$, $l = 0$,

$$E^{(1)} \equiv \langle \delta V(r) \rangle = \int_{r < R} dr \Psi_1(r) \delta V(r) \Psi_1(r), \quad (16a)$$

$$\Psi_1(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{2}{R}} \frac{\sin(\pi r/R)}{r}. \quad (16b)$$

Непосредственная оценка для $E^{(1)}$ дает следующий результат:

$$\langle \delta V(r) \rangle = \left\langle \left(\bar{r} \frac{\nabla u_{WS}}{u_{WS}} \right) (R \Psi_1 \nabla \Psi_1) \right\rangle \frac{\hbar^2}{m \bar{r}^2} \frac{\bar{r}}{R} \cong \frac{\hbar^2}{m \bar{r}^2} \frac{\bar{r}}{R}, \quad (16c)$$

где угловые скобки обозначают интегрирование по объему кластера. Такая оценка, казалось бы, указывает на нарушение иерархии в разложении (14), так как, на первый взгляд, $E^{(1)} \sim 1/(\bar{r}R)$, в то же время предыдущий член $\sim 1/R^2$. Далее будет показано, что интегрирование по углам в (16a) приводит к появлению дополнительного множителя, пропорционального произведению $\xi(\bar{r}/R)$.

Вследствие того, что возмущение $\delta V(r)$ происходит на масштабе ячейки, удобно в (16а) перейти к интегрированию по ячейке и воспользоваться формулой Грина

$$E^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int_{L < |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| < \bar{r}} d\mathbf{r} \nabla \ln[u_{WS}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)] \nabla \Psi_1^2(r) =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \left[(\ln u_{WS})|_{\bar{r}} \oint_i d\mathbf{S} \nabla \Psi_1^2 - \int_i d\mathbf{r} \ln u_{WS} \Delta \Psi_1^2 \right]. \quad (17)$$

Разложим медленно меняющуюся на масштабе ячейки функцию $\Psi(r)$ в градиентный ряд вблизи каждого значения R_i

$$\Psi^2(r) = \Psi^2(R_i) + \nabla \Psi^2|_{R_i} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \frac{1}{2} \Delta \Psi^2|_{R_i} (r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{R}_i + R_i^2) + \dots \quad (18)$$

Тогда для градиента и лапласиана от функции $\Psi^2(r)$ имеем

$$\nabla \Psi^2(r) = \frac{d\Psi^2(R_i)}{dR_i} \nabla \left(\frac{\mathbf{r}\mathbf{R}_i}{R_i} - R_i \right)^{R_i \gg \bar{r}} = \frac{d\Psi^2}{dR_i} \left[\frac{\mathbf{r}}{\bar{r}} + O\left(\frac{\bar{r}^2}{R_i^2}\right) \right], \quad (19a)$$

$$\Delta \Psi^2(r) = \Delta \Psi^2(r)|_{R_i}. \quad (19b)$$

Используя выражения (19), запишем для $E^{(1)}$

$$E^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \left[\frac{d\Psi_1^2}{dR_i} (\ln u_{WS})|_{\bar{r}} \oint_i \frac{\mathbf{r}}{\bar{r}} d\mathbf{S} - \Delta \Psi^2(r)|_{R_i} \int_i d\mathbf{r} \ln u_{WS} \right], \quad (20)$$

где

$$(\ln u_{WS})|_{\bar{r}} = -\frac{3}{2}(\xi - \xi^2) + O(\xi^3). \quad (21)$$

Члены в правой части (20) являются конкурирующими.

Интеграл по поверхности i -й ячейки берется точно при произвольном значении \mathbf{r} (рис. 2),

$$\oint_i \frac{\mathbf{r}}{\bar{r}} d\mathbf{S} = 2\pi \bar{r}^2 \int_0^\pi d\theta \cos(\theta_1 - \theta) \sin \theta_1 =$$

$$= 4\pi \bar{r}^2 \left\{ \left(1 - \frac{1}{3} \frac{R_i}{\bar{r}} \right), r < \bar{r}; \frac{2}{3} \frac{\bar{r}}{R_i}, r \geq \bar{r} \right\}, \quad (22)$$

т.е. угловое интегрирование дало дополнительную степень \bar{r}/R_i . Переходя от суммирования к интегрированию в (20), учитывая множитель $1/R_i$ из (22), имеем

$$\sum_{i=1}^N \frac{d\Psi_1^2}{dR_i} \frac{1}{R_i} = \frac{3}{4\pi \bar{r}^3} \int_0^R dr 4\pi r^2 \frac{1}{r} \frac{d\Psi_1^2}{dr} = -C_0 \frac{3}{2\bar{r}^3 R^2}, \quad (23)$$

где

$$C_0 = - \int_0^{\pi} dy \left(\frac{\sin 2y}{2y} - \frac{\sin^2 y}{y^2} \right) = 0.709.$$

При вычислении в (23) использовано выражение (16b) для $\Psi_1(r)$. Вторым член в (20) после перехода к интегрированию по объему кластера может быть сведен к интегрированию по его поверхности. В этом случае вследствие граничного условия $\Psi_1(r = R) = 0$ он обращается в нуль. Окончательно для $E^{(1)}$, учитывая (20)-(23), имеем

$$E^{(1)} = - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} \left[(\xi - \xi^2) C_1 + O(\xi^3) \right] + O\left(\frac{\bar{r}}{R^3}\right), \quad (24)$$

где $C_1 = 12C_0/\pi$. К числу отброшенных членов в квадратной скобке (24) относятся также вклады в энергию от исключенного объема в ячейке ($\sim \xi^3$), обусловленные наличием «твердых сердцевин» или, другими словами, граничным условием для ячеечной функции $u_{WS}(r \leq L) = 0$.

Во втором порядке теории возмущений имеем

$$E^{(2)} = \sum_{n,l} \frac{\langle n, l | \delta V | 1, 0 \rangle \langle 1, 0 | \delta V | n, l \rangle}{E_{1,0} - E_{n,l}}. \quad (25)$$

Угловое интегрирование в недиагональных матричных элементах отбирает только состояния с $l = 0$, $E_{n,0} = \hbar^2 \pi^2 n^2 / (2mR^2)$. Ряд (25) с $n > 1$ оказался хорошо сходящимся, поэтому мы удержали члены с $n \leq 4$. Для $E^{(2)}$ получено

$$E^{(2)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} \left[\xi^2 C_2 + O(\xi^3) \right] + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right),$$

$$|1, 0\rangle = \langle 1, 0| \equiv \Psi_1(r), \quad (26)$$

где константа $C_2 = (8/\pi)^2 0.093$ вычислена аналогично C_1 . Для этого при интегрировании недиагональных матричных элементов взяты хорошо известные функции

$$|n, 0\rangle = \langle n, 0| \equiv \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{2}{R}} \frac{\sin(\pi n r / R)}{r}.$$

Суммируя результаты (11), (14), (24), (26), получаем энергию связи электрона в виде

$$E_b = \frac{3 \alpha e^2}{2 \bar{r}^3 \sigma} f \left[1 - \frac{\sigma}{R} \right] - \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m \bar{r}^2} \xi - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} \left[1 - C_1 \xi + C_3 \xi^2 + O(\xi^3) \right] + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \quad (27)$$

где $C_3 = C_1 + C_2$.

3. Обсуждение результатов

В данной работе в рамках теории рассеяния легкой частицы на неоднородностях конденсированной среды уточняются ранее существующие представления о энергии связи точечных зарядов (электронов и позитронов) в кластере. Обсудим иерархию неравенств, соответствующую границам применимости формулы (27). Оценки выполнены для ксенона в тройной точке. Исходные данные следующие: $\alpha = 27a_0^3$, $\sigma = 7.6a_0$, $T = 161\text{ K}$, $\bar{r} = 4.855a_0$, электронная длина рассеяния в жидком ксеноне $L = 0.7a_0$, a_0 — борковский радиус.

1) Среда должна реализовывать для частицы потенциальную яму в пределе $R = \bar{r}N^{1/3} \rightarrow \infty$. Условие $V_0(\infty) < 0$ соответствует неравенству

$$\alpha/(a_0\sigma L) > 1.$$

Вычисленное для электрона значение $V_0(\infty) = -0.77\text{ eV}$ хорошо согласуется с экспериментом, $V_0(\infty) = -0.71 \pm 0.05\text{ eV}$ [16].

2) Первая размерная поправка к поляризационной сдвигке $U_0(\infty)$ должна быть малой величиной, что соответствует $R \gg \sigma$ или числу атомов в рассматриваемом кластере $N \gg 4$.

3) Следующее неравенство $|T_0| = 3\hbar^2 L/(2m\bar{r}^3) \gg \hbar^2\pi^2/2mR^2$, что соответствует неравенству $N \gg (\pi^2\bar{r}/3L)^{3/2}$, т.е. $N \gg 109$.

4) Тепловое возбуждение должно быть много меньшим разности ближайших уровней энергии $E_{2,0}$ и $E_{1,0}$. Это условие соответствует неравенству $kT \ll E_{2,0} - E_{1,0} = 3\hbar^2\pi^2/2mR^2$, т.е. $N \ll 8 \cdot 10^4$. По этим оценкам можно установить границы применимости формулы (27) для кластеров ксенона при температуре плавления: $109 \ll N \ll 8 \cdot 10^4$. Однако нижняя граница в этом неравенстве должна быть уточнена. Для Хе величина параметра ξ составляет 0.144. Поскольку отброшенные члены в (27) имеют порядок $(\bar{r}/R)^3$, выполняется неравенство $\xi > \bar{r}/R$, т.е. $300 < N$. Легко оценить отрицательный по знаку первый поправочный член к кинетической энергии частицы. Он составляет значительную величину (порядка 40%).

В нашем расчете было принято, что все ячейки эквивалентны друг другу вплоть до поверхности кластера. В действительности приповерхностные ячейки частично «разрушены». Оценим вклад пограничного слоя толщиной x в диагональный матричный элемент $E^{(1)}$. Для этого достаточно в (23) провести интегрирование от x до R . В результате вклад от ячеек, размещенных в слое толщиной x вблизи поверхности кластера, имеет величину $\sim x/(\bar{r}R)^3$. Поскольку $x \sim \bar{r}$, сделанное предположение допустимо.

Одним из важных предположений данной модели является граничное условие на поверхности кластера для волновой функции $\Psi_1(R) = 0$, которое реализует режим бесконечно глубокой ямы. Фактически, это условие обращает в нуль второй член в правой части (20) (см. обсуждение после формулы (23)). Для проверки справедливости этого предположения исследовался более реальный случай. Численно решалось уравнение Шредингера для прямоугольной ямы радиуса R , глубина которой задавалась величиной $V_0(R)$ (см. (13)) в широком интервале N . Затем рассчитывался первый порядок теории возмущений

(20) с учетом точного результата (23) для интеграла по поверхности. По определению возмущения (15) интегрирование в (23) по-прежнему проводится только по объему кластера. В интервале $10^4 > N \geq 10^3$ режим бесконечно глубокой ямы реализуется вполне удовлетворительно, и вторым членом в (20) можно пренебречь. При $N \cong 100$ оба члена в (20) равны друг другу и $E^{(1)}$ обращается в нуль. Это явно указывает на условие применимости наших результатов.

За пределами нашей теории остается проблема определения энергии связи электрона в очень маленьких кластерах. Она требует самосогласованного решения задачи. Однако в простейшем варианте критический размер кластера, которому соответствует число атомов N^* , можно оценить в модели прямоугольной ямы из условия возникновения первого связанного состояния [17]

$$\int_0^{R^*} dr r V_0(\infty) = \frac{\pi^2}{8},$$

предполагая, что размерные поправки отсутствуют. Поскольку по определению $N^* = (R^*/\bar{r})^3$, для ксенона эта величина составляет примерно восемь атомов, что очень близко к эксперименту [7]. Конечно, такая оценка весьма условна, но, на наш взгляд, она указывает на взаимную компенсацию размерных вкладов, что весьма заметно для малых кластеров.

В заключение обсудим возможность деформации кластера. Имеют место два конкурирующих механизма: сжатие кластера под действием поверхностного натяжения γ и растяжения, индуцированного избыточным электроном, находящимся в связанном состоянии. Длина пробега инжектированного электрона в рассматриваемых средах очень велика. Поэтому электрон в кластере почти свободно пролетает между стенками ямы, оказывая на них давление, которое легко оценить. Учитывая упругие свойства кластера, электронное давление, давление Лапласа и полагая также деформацию кластера однородной, можно записать простое уравнение

$$\frac{2\gamma}{R} - \frac{\hbar^2 \pi^2}{4mR^5} - B \ln \left(\frac{V_0}{V_1} \right) = 0,$$

качественно описывающее деформацию. Здесь V_0 и V_1 — объемы недеформированного и деформированного шариков радиусом R_0 и R_1 соответственно, $R_0 = \bar{r}N^{1/3}$, $R_1 = (\bar{r} + \Delta\bar{r})N^{1/3}$, $\Delta\bar{r}$ — изменение среднего межатомного расстояния вследствие деформации, B — модуль сжатия.

Уже по размерной зависимости давлений можно заметить, что для больших R (или N) преобладает сжатие под действием поверхностных сил, а при малых R — растяжение, и при определенном значении N_* должна произойти смена знака деформаций. С использованием данных для ксенона в тройной точке простая оценка в модели прямоугольной ямы дает сжатие для $N \geq 20$ и растяжение для $N \leq 20$, но эти значения N уже не соответствуют макроскопическому рассмотрению.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] Large Finite Systems / Ed. J. Jortner. Reidel. Dordrecht (1987).
- [2] H. Haberland. Clusters of Atoms and Molecules. Springer Series in Chemical Physics. Springer. Berlin (1994). V. 56.
- [3] В.В. Погосов, И.Т. Якубов. ФТТ **36**, 8, 2343 (1994); **37**, 5, 1369 (1995); Погосов В.В. ФТТ **37**, 9, 2807 (1995).
- [4] P. Stampfli. Phys. Rep. **255**, 1 (1995).
- [5] В.М. Атражев, И.Т. Якубов. ЖЭТФ **108**, 2(8), 604 (1995).
- [6] I.T. Takubov, V.V. Pogosov. Phys. Rev. **B51**, 12, 14941 (1995); V.M. Atrazhev, I.T. Iakubov, V.V. Pogosov. Phys. Lett. **A204**, 393 (1995).
- [7] H. Haberland, T. Kolar, T. Reiners. Phys. Rev. Lett. **63**, 12, 1219 (1989).
- [8] P. Stampfli, K. Bennemann. Phys. Rev. **A38**, 9, 4431 (1988); Z. Phys. **D20**, 53 (1991).
- [9] G.J. Martyna, B. Berne. J. Chem. Phys. **90**, 3744 (1989).
- [10] В.В. Батыгин, И.Н. Топтыгин. Сборник задач по электродинамике. Наука. М. (1970). 503 с.
- [11] J. Lekner. Phys. Rev. **158**, 1, 130 (1967).
- [12] В.Е. Springett, М.Н. Cohen, J. Jortner. J. Chem. Phys. **48**, 6, 2720 (1968).
- [13] J. Bardeen. J. Chem. Phys. **6**, 367 (1938).
- [14] М.Н. Cohen, F.S. Ham. J. Phys. Chem. Sol. **16**, 177 (1960).
- [15] P. Kubica, M.J. Stott, J. Phys. **F4**, 1969 (1974).
- [16] R. Reininger, U. Asaf, I.T. Steinberger. Chem. Phys. Lett. **90**, 287 (1982).
- [17] А.И. Базь, Я.Б. Зельдович, А.М. Переломов. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. Наука. М. (1971). 544 с.