

Статическая поляризуемость возбужденных и заряженных кластеров щелочных металлов

© Л.И. Куркина

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: kurkina@itp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 22 июня 2000 г.)

Методом функционала плотности в рамках модели "желе" рассчитана статическая поляризуемость возбужденных и положительно заряженных (от 1 до 5) кластеров натрия, лития и калия, содержащих "магическое" число валентных электронов (от 8 до 198). Проанализированы зависимости поляризуемости от состояния, размера, заряда и состава кластеров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-03-33043 и 99-15-96028).

Статическая поляризуемость α_0 является одним из важных параметров, определяющих взаимодействие кластеров между собой, с внешними полями, заряженными частицами и поверхностью твердых тел. В частности, поляризационный захват рассматривается в качестве основного механизма, приводящего к гигантским значениям сечения неупругого рассеяния низкоэнергетических электронов на молекулярных кластерах [1–3], фуллеренах [4–7] и металлических кластерах [8]. Статическая поляризуемость металлических кластеров в основном состоянии теоретически исследована довольно подробно (см., например, обзоры [9,10]), однако экспериментальные результаты известны лишь для небольших кластеров натрия [11], калия [11] и лития [12]. Эксперименты показали, что статическая поляризуемость малых металлических кластеров на несколько десятков процентов превышает значения, которые дает классическая электростатика для проводящей сферы соответствующего радиуса ($\alpha_{cl} = R^3$, R — радиус сферы). Квантово-механические расчеты методом функционала плотности для модели "желе" и различных псевдопотенциальных моделей [13–19] существенно лучше согласуются с экспериментом. Основной причиной превышения величины поляризуемости металлических кластеров ее классического значения является проникновение облака валентных электронов за границу положительного фона атомных остовов (электронная плотность классической проводящей сферы имеет вид прямоугольной ступеньки).

Если кластер находится в возбужденном или заряженном состоянии, распределение зарядовой плотности в нем и силы межчастичного взаимодействия изменяются, а следовательно, меняется его отклик на внешнее электрическое поле. Ряд происходящих при этом эффектов непосредственно связан с поляризуемостью кластера (эффект Штарка, сдвиг поверхностной плазменной моды и др.) В настоящей работе проведены расчеты статической поляризуемости нейтральных возбужденных и положительно заряженных (от 1 до 5) кластеров лития, натрия и калия с использованием нестационарной теории функционала плотности и сферической модели "желе".

В данной модели рассматриваются валентные электроны в поле неподвижных атомных остовов, положительный заряд которых равномерно размазан по объему кластера. Радиус положительного фона $R = N^{1/3}r_s$ принимается за радиус кластера, где N — число атомов в кластере (для щелочных металлов совпадает с количеством валентных электронов), r_s — атомный радиус Вигнера–Зейтца соответствующего массивного металла. Поскольку одноэлектронный потенциал сферического кластера "желе" близок к сферически-симметричной прямоугольной потенциальной яме конечной глубины, стационарные электронные состояния в этих системах чередуются аналогичным образом (как корни сферической функции Бесселя при возрастании их величины) [20]

$$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18} 2d^{10} 1h^{22} 3s^2 2f^{14} \\ \times 1i^{26} 3p^6 1j^{30} 2g^{18} 3d^{10} 4s^2 \dots$$

Как показывают эксперименты [21,22], наиболее стабильным структурам кластеров простых металлов в модели "желе" отвечают сферы с заполненными электронными оболочками (кластеры с "магическим" числом атомов). Результаты расчетов электронной структуры и свойств (потенциалов ионизации, электронного сродства, поляризуемости, спектров фотопоглощения и др.) кластеров простых металлов в модели "желе" [9,10,13–19,23] находятся в хорошем согласии с вычислениями *ab initio* и экспериментальными данными. В настоящей работе представлены расчеты для кластеров "желе" лития ($r_s = 3,25a_0$, a_0 — боровский радиус), натрия ($r_s = 3,98a_0$) и калия ($r_s = 4,86a_0$) с "магическими" значениями $N = 8, 18, 20, 34, 40, \dots, 198$.

1. Формализм

Действие внешнего электрического поля $V_{ext}(\mathbf{r}) = r^l P_l(\cos \vartheta)$ ($P_l(\cos \vartheta)$ — полином Лежандра) на электронную систему приводит к изменению электронной

плотности $\delta\rho(\mathbf{r}) = \delta\rho(r)P_l(\cos\vartheta)$. Статическая поляризуемость сферически-симметричной системы связана с $\delta\rho(r)$ соотношением

$$\alpha_0 = -\frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \delta\rho(r)r^{2+l}dr. \quad (1)$$

В рамках нестационарной теории функционала плотности и теории линейного отклика индуцированная электронная плотность $\delta\rho(\mathbf{r})$ является самосогласованным решением системы уравнений [24,25]

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \int \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\delta V(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (2)$$

$$\delta V(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \frac{\partial V_{\text{xc}}(\mathbf{r})}{\partial\rho(\mathbf{r})}\delta\rho(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где $\frac{\partial V_{\text{xc}}(\mathbf{r})}{\partial\rho(\mathbf{r})}$ — производная обменно-корреляционного потенциала по электронной плотности системы в отсутствие внешнего поля, $\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — поляризационный оператор в приближении независимых частиц,

$$\begin{aligned} \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = & \sum_i^{\text{occ}} \psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_i(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_i) \\ & + \sum_i^{\text{occ}} \psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}')G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_i). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь E_i и ψ_i — собственные значения и собственные функции уравнения Кона–Шэма, определяющего стационарное состояние системы (в работе используется атомная система единиц $e = \hbar = m = 1$),

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Для сферического кластера-”желе” потенциал $V(\mathbf{r})$ имеет вид

$$V(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho^+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (6)$$

где

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

— электронная плотность кластера (суммирование проводится по всем заполненным состояниям).

$$\rho^+(r) = \frac{3}{4\pi r^3}\Theta(R-r)$$

— плотность положительного фона ”желе” (совпадает по абсолютному значению со средней плотностью валентных электронов в соответствующем массивном металле), $\Theta(R-r)$ — ступенчатая функция Хевисайда, $V_{\text{xc}}(r)$ — локальный обменно-корреляционный потенциал (в данной работе использовалась параметризация Воско и др. [26]).

В выражение для поляризационного оператора (4) входит также функция Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$, которая для сферически-симметричных систем раскладывается по сферическим гармоникам

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_{lm} Y_{lm}(\mathbf{r})G_l(r, r', E)Y_{lm}^*(\mathbf{r}'),$$

где радиальная часть может быть получена посредством комбинации регулярного \mathcal{R}_l и нерегулярного \mathcal{N}_l в нуле решений радиальной части уравнения Кона–Шэма (5)

$$G_l(r, r', E) = \frac{\mathcal{R}_l(r_{<}, E)\mathcal{N}_l(r_{>}, E)}{r^2 W_l(E)},$$

$r_{<}$ и $r_{>}$ — соответственно меньшее и большее из r и r' , $W_l(E)$ — вронскиан, построенный на функциях \mathcal{R}_l и \mathcal{N}_l .

Схема расчета следующая. Самосогласованное решение уравнения Кона–Шэма (5) с потенциалом (6) дает энергетический спектр и волновые функции для заданной электронной конфигурации кластера. (Числа заполнения электронных оболочек являются входными параметрами, поэтому данный метод может использоваться как для основного состояния, так и для возбужденных или заряженных кластеров). Для заполненных энергетических состояний радиальная часть уравнения (5) интегрируется от нуля и от бесконечности, полученные регулярные и нерегулярные решения используются для построения функции Грина. На основе функции Грина и волновых функций заполненных состояний получаем поляризационный оператор χ_0 , который подставляем в (2), и решаем систему уравнений (2), (3) самосогласованно методом итераций (достичь сходимости в данном случае позволяет применение δ^2 -схемы Эйткена [27]). Полученное в результате распределение индуцированной электронной плотности определяет статическую поляризуемость кластера.

2. Результаты

1). Возбужденные кластеры. В табл. 1 представлены значения дипольной ($l = 1$) статической поляризуемости возбужденных кластеров лития, натрия и калия в сравнении с результатами для основного (невозбужденного) состояния, рассчитанные по методу, изложенному в предыдущем разделе. Поляризуемость нормирована на классическое значение $\alpha_{\text{cl}} = R^3$. Рассматривались возбужденные состояния, образовавшиеся в результате дипольного перехода электрона с последней заполненной оболочки кластера на вышележащие уровни. Приведены также известные экспериментальные значения статической поляризуемости кластеров в основном состоянии [11,12]. Как уже неоднократно обсуждалось ранее [9,10], модель ”желе” в сочетании с методом локального функционала плотности лучше описывает поляризуемость кластеров простых металлов, чем классическая теория, хотя (частично из-за локального приближения для обменно-корреляционного потенциала, частично из-за пренебрежения реальной геометрией

Таблица 1. Статическая поляризуемость кластеров щелочных металлов в основном (ground), и возбужденных состояниях. В скобках приведены экспериментальные значения из [12] для лития и из [11] для натрия и калия

N	Электронные конфигурации кластеров-"желе"	α_0/R^3		
		Li	Na	K
8	$1s^2 p^6$ (ground)	1.56(2.05)	1.44(1.77)	1.34(1.75)
	$1s^2 1p^5 2s^1$	2.75	2.20	1.83
	$1s^2 1p^5 3s^1$	21.60	17.73	14.86
	$1s^2 1p^5 4s^1$	76.66	63.28	47.37
	$1s^2 1p^5 1d^1$	1.77	1.55	1.40
	$1s^2 1p^5 2d^1$	43.88	27.64	17.71
18	$1s^2 1p^6 1d^{10}$ (ground)	1.43(1.89)	1.33(1.67)	1.26
	$1s^2 1p^6 1d^9 2p^1$	1.91	1.58	1.39
	$1s^2 1p^6 1d^9 3p^1$	18.90	15.13	11.76
	$1s^2 1p^6 1d^9 4p^1$	52.03	36.34	18.69
	$1s^2 1p^6 1d^9 1f^1$	1.48	1.36	1.27
	$1s^2 1p^6 1d^9 2f^1$	178.98	54.58	17.99
20	$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2$ (ground)	1.47(1.75)	1.37(1.68)	1.28(1.63)
	$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^1 2p^1$	1.76	1.52	1.36
	$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^1 3p^1$	18.53	14.40	10.75
	$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^1 4p^1$	47.94	29.85	13.86
34	$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14}$ (ground)	1.34	1.26(1.63)	1.21
	$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{13} 2d^1$	1.54	1.36	1.26
	$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{13} 3d^1$	24.02	17.13	10.47
	$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{13} 1g^1$	1.35	1.27	1.21
40	$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6$ (ground)	1.42	1.32(1.62)	1.25
	... $2p^5 3s^1$	1.67	1.45	1.31
	... $2p^5 4s^1$	13.71	10.81	7.61
	... $2p^5 5s^1$	30.9	16.56	
	... $2p^5 2d^1$	1.50	1.36	1.27
	... $2p^5 3d^1$	18.47	11.17	5.49
58	$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18}$ (ground)	1.28	1.22	1.18
	... $1g^{17} 2f^1$	1.36	1.26	1.20
	... $1g^{17} 3f^1$	45.90	21.92	5.80
	... $1g^{17} 1h^1$	1.28	1.22	1.18
68	$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18} 2d^{10}$ (ground)	1.36	1.27	1.21
	... $2d^9 3p^1$	1.46	1.32	1.23
	... $2d^9 4p^1$	12.37	8.06	3.82
	... $2d^9 2f^1$	1.38	1.28	1.22
	... $2d^9 3f^1$	23.00	7.02	2.29
92	$1s^2 1p^6 1d^{10} \dots 1g^{18} 2d^{10} 1h^{22} 3s^2$ (ground)	1.25	1.20	1.16
	... $3s^1 3p^1$	1.27	1.20	1.16
	... $3s^1 4p^1$	4.83	2.15	1.37
106	$1s^2 1p^6 1d^{10} \dots 2d^{10} 1h^{22} 3s^2 2f^{14}$ (ground)	1.30	1.23	1.18
	... $2f^{13} 3d^1$	1.36	1.26	1.19
	... $2f^{13} 2g^1$	1.31	1.24	1.18
132	$1s^2 1p^6 1d^{10} \dots 1h^{22} 3s^2 2f^{14} 1i^{26}$ (ground)	1.21	1.17	1.14
	... $1i^{25} 2h^1$	1.23	1.18	1.14
	... $1i^{25} 1j^1$	1.22	1.17	1.14
138	$1s^2 1p^6 1d^{10} \dots 3s^2 2f^4 1i^{26} 3p^6$ (ground)	1.23	1.18	1.14
	... $3p^5 4s^1$	1.26	1.19	1.15
	... $3p^5 3d^1$	1.24	1.19	1.14
168	$1s^2 1p^6 1d^{10} \dots 2f^{14} 1i^{26} 3p^6 1j^{30}$ (ground)	1.19	1.15	1.12
	... $1j^{29} 2i^1$	1.20	1.16	1.12
	... $1j^{29} 1k^1$	1.19	1.15	1.12

Таблица 1 (продолжение).

N	Электронные конфигурации кластеров-"желе"	α_0/R^3		
		Li	Na	K
186	$1s^2 1p^6 1d^{10} \dots 1i^{26} 3p^6 1j^{30} 2g^{18}$ (ground)	1.19	1.15	1.12
	$\dots 2g^{17} 3f^1$	1.20	1.16	1.12
	$\dots 2g^{17} 2h^1$	1.20	1.15	1.12
	$\dots 2g^{17} 3h^1$	1.59	1.21	1.14
196	$1s^2 1p^6 1d^{10} \dots 3p^6 1j^{30} 2g^{18} 3d^{10}$ (ground)	1.22	1.17	1.13
	$\dots 3d^9 4p^1$	1.23	1.18	1.13
	$\dots 3d^9 3f^1$	1.22	1.17	1.13
198	$1s^2 1p^6 1d^{10} \dots 1j^{30} 2g^{18} 3d^{10} 4s^2$ (ground)	1.23	1.17	1.13
	$\dots 4s^1 4p^1$	1.24	1.18	1.14

Таблица 2. Электронный заряд за краем положительного фона кластеров-"желе" (Z_{clust} — суммарный, Z_{el} — вклад электрона внешней оболочки)

N	Электронные конфигурации кластеров-"желе"	Li		Na		K	
		Z_{clust}	Z_{el}	Z_{clust}	Z_{el}	Z_{clust}	Z_{el}
18	$1s^2 1p^6 1d^{10}$	2.843	0.210	2.575	0.187	1.999	0.144
	$1s^2 1p^6 1d^9 2p^1$	3.135	0.563	2.842	0.476	2.231	0.370
	$1s^2 1p^6 1d^9 3p^1$	3.212	0.918	2.967	0.892	2.456	0.855
	$1s^2 1p^6 1d^9 4p^1$	3.228	0.957	2.989	0.944	2.487	0.928
	$1s^2 1p^6 1d^9 1f^1$	2.921	0.355	2.637	0.302	2.045	0.229
	$1s^2 1p^6 1d^9 2f^1$	3.237	0.960	2.999	0.925	2.487	0.862
58	$1s^2 1p^6 1d^{10} \dots 1g^{18}$	6.513	0.165	4.703	0.118	4.170	0.103
	$\dots 1g^{17} 2f^1$	6.736	0.418	4.886	0.303	4.317	0.232
	$\dots 1g^{17} 3f^1$	6.869	0.933	5.148	0.871	4.616	0.750
	$\dots 1g^{17} 1h^1$	6.542	0.237	4.723	0.168	4.185	0.141
196	$1s^2 1p^6 1d^{10} \dots 3d^{10}$	13.844	0.162	11.560	0.124	11.425	0.105
	$\dots 3d^9 4p^1$	13.932	0.294	11.630	0.218	11.479	0.171
	$\dots 3d^9 3f^1$	13.892	0.245	11.598	0.183	11.453	0.148

кластера) теоретические значения все же "не дотягивают" до экспериментальных. При этом наилучшее согласие имеет место для натрия. Очевидно, что подобное соотношение расчетных и экспериментальных величин можно ожидать также для возбужденных и заряженных кластеров.

Как и предполагалось, переход электрона на вышележащий уровень привел к увеличению поляризуемости кластера. Для нижних электронно-возбужденных состояний увеличение статической поляризуемости сравнительно невелико, в то время как для малых кластеров в высоковозбужденных состояниях поляризуемость возрастает в десятки и даже сотни раз. Увеличение поляризуемости связано с уменьшением силы связи внешнего электрона с кластером при возбуждении. Электронное облако слабосвязанного электрона легко деформируется под действием внешнего поля, что приводит к большим значениям индуцированного дипольного момента. В качестве иллюстрации на рис. 1 показано радиальное распределение электронной плотности $\rho(r)$ в кластере Na_{58} в основном ($1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18}$) и одном из

возбужденных ($1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{17} 3f^1$) состояний в отсутствие внешнего поля, а также индуцированная электронная плотность $\delta\rho(r)$, возникшая в результате действия внешнего потенциала $V_{\text{ext}}(r) = rP_1(\cos\vartheta)$ на эти же состояния кластера. Как видно из этого рисунка, в высоковозбужденном кластере индуцированная внешним полем электронная плотность распространяется на расстояния, в несколько раз превышающие радиус кластера, что в соответствии с (1) приводит к большим значениям α_0 (для случая, представленного на рис. 1, статическая поляризуемость увеличивается со значения 1.22 до значения 21.92).

В табл. 2 для некоторых кластеров приведены данные о количестве суммарного электронного заряда, находящегося за краем положительного фона "желе" $Z_{\text{clust}} = 4\pi \int_R^\infty \rho(r)r^2 dr$, а также вклад в эту величину возбужденного электрона (для невозбужденных кластеров приведен вклад одного электрона внешней заполненной оболочки) $Z_{\text{el}} = 4\pi \int_R^\infty |\psi_{ho}(r)|^2 r^2 dr$ (здесь $\psi_{ho}(r)$ — вол-

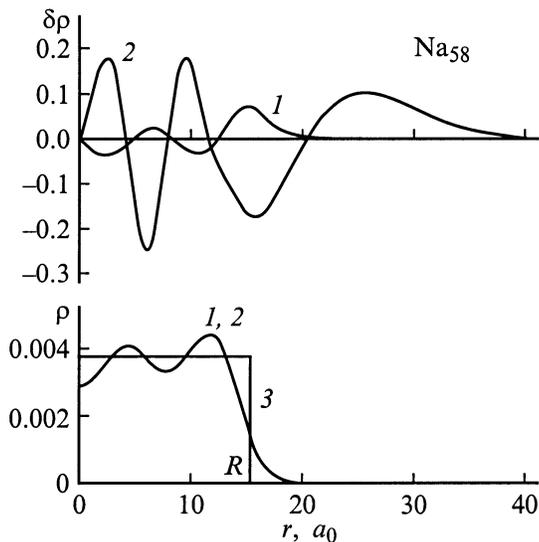


Рис. 1. Электронная плотность $\rho(r)$ в отсутствие внешнего поля и индуцированная внешним электростатическим полем электронная плотность $\delta\rho(r)$ в кластере-”желе” Na_{58} , находящемся в основном ($1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18}$) (1) и возбужденном ($1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{17} 3f^1$) (2) состояниях. 3 — радиальное распределение положительного фона ”желе”. Зависимости $\rho(r)$ для состояний 1, 2 в данном масштабе совпадают.

новая функция возбужденного электрона либо — для основного состояния — волновая функция электрона внешней заполненной оболочки). При возбуждении кластера Z_{clust} и Z_{el} увеличиваются, причем есть высоковозбужденные состояния, для которых Z_{el} превышает 0.9 (при $Z_{\text{el}} = 1$ электрон становится свободным). Эти слабосвязанные состояния и обеспечивают высокую поляризуемость кластеров. Следует отметить, что увеличение суммарного электронного заряда за краем фона ”желе” при возбуждении кластера $\Delta Z_{\text{clust}} = Z_{\text{clust}}^e - Z_{\text{clust}}^g$ (здесь и далее индексы e и g соответствуют возбужденному и основному состояниям) меньше, чем увеличение вклада в эту величину возбужденного электрона $\Delta Z_{\text{el}} = Z_{\text{el}}^e - Z_{\text{el}}^g$. Таким образом, чем выше возбужден электрон, тем сильнее остальные электроны ”втягиваются” внутрь кластера, что свидетельствует об ослаблении экранирования и увеличении их связи в кластере.

Абсолютное значение статической поляризуемости кластеров щелочных металлов, содержащих одинаковое количество атомов, возрастает с увеличением атомного номера вещества (заметим, что свободные атомы Li и Na имеют близкую поляризуемость $\alpha_0 = 162a_0^3$, а для атома K $\alpha_0 = 286.8a_0^3$ [28]). При нормировке α_0 на R^3 имеет место обратная тенденция. Это понятно, поскольку чем больше атомный номер, тем меньше плотность валентных электронов в щелочном металле, меньше электронного заряда оказывается за краем положительного фона кластера и тем ближе к прямоугольному (т. е. к классической модели) распределение электронной плотности на границе. Данное заключение справедливо как для основного, так и для возбужденных состояний.

При этом отношение α_0^e/α_0^g для аналогичных возбужденных состояний кластеров с одинаковым N уменьшается при переходе от лития к калию (подобная тенденция имеет место и для свободных атомов [29]). Расчеты эффективного радиуса орбит $r_{ho} = 4\pi \int_0^\infty |\psi_{ho}(r)|^2 r^3 dr$ электронов внешних оболочек кластеров показали, что относительное увеличение радиуса орбиты электрона r_{ho}^e/r_{ho}^g при возбуждении на один и тот же уровень уменьшается от лития к калию, что и приводит к вышеупомянутому эффекту (например, для кластеров из

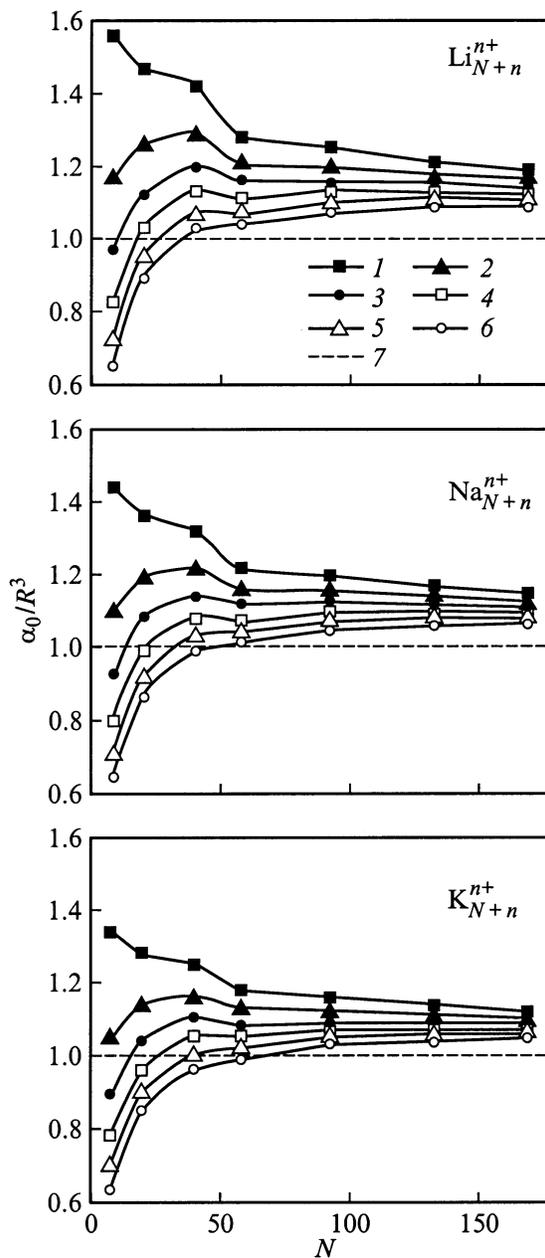


Рис. 2. Статическая поляризуемость α_0 (нормирована на $R^3 = (N+n)r_s^3$) кластеров Li_{N+n}^{n+} , Na_{N+n}^{n+} и K_{N+n}^{n+} в зависимости от числа N валентных электронов в них. Кривые 1–6 соответствуют заряду кластеров $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$; 7 — статическая поляризуемость классической проводящей сферы.

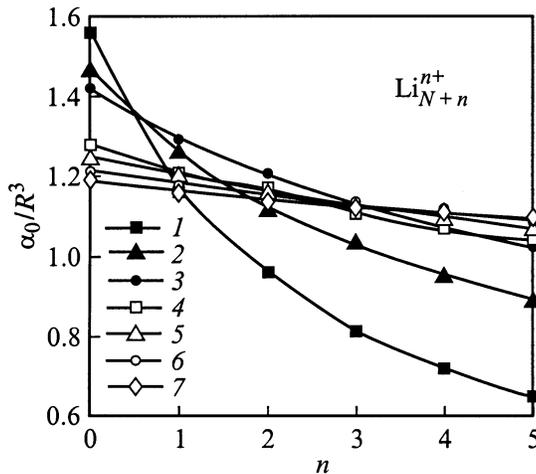


Рис. 3. Статическая поляризуемость α_0 (нормирована на $R^3 = (N + n)r_s^3$) кластеров Li_{N+n}^{n+} в зависимости от заряда кластеров n . Кривые 1–7 — соответствуют кластерам с $N = 8, 20, 40, 58, 92, 132, 168$.

58 атомов при переходе электрона с $1g$ - на $3f$ -уровень эффективный радиус его орбиты увеличивается в 2.17 раза для лития, в 1.8 раза для натрия и в 1.45 раза для калия).

С увеличением размера кластера эффект роста статической поляризуемости при возбуждении электронов ослабевает, так как уменьшается количество свободных дискретных уровней в потенциальной яме кластера-”желе” (что приводит к сокращению числа возбужденных состояний) и уменьшается разность энергий между основным и возбужденными состояниями.

2. Заряженные кластеры. Из экспериментов [30,31] известно, что наиболее стабильными часто оказываются заряженные кластеры типа $\text{Me}_{N\pm n}^{n\pm}$ (Me — металл, $N \pm n$ — число атомов в кластере, N — число валентных электронов, которое соответствует полностью заполненным оболочкам сферы ”желе”), т.е. кластеры, содержащие ”магическое” число валентных электронов. В данной работе рассчитана статическая поляризуемость положительно заряженных кластеров Li_{N+n}^{n+} , Na_{N+n}^{n+} и K_{N+n}^{n+} ($n = 1-5$) с ”магическими” значениями N . На рис. 2 для этих кластеров представлены размерные зависимости α_0/R^3 (где $R^3 = (N + n)r_s^3$). При увеличении размера нейтрального кластера статическая поляризуемость уменьшается. Для однократно заряженных кластеров размерная зависимость поляризуемости имеет ярко выраженный максимум вблизи $N = 40$. Этот максимум проявляется и на кривых, соответствующих кластерам с большим n , однако с увеличением n он сглаживается, и для пятикратно заряженных кластеров α_0/R^3 возрастает на всем интервале. Начиная с $N = 58$, все кривые практически монотонно стремятся к значениям, превышающим α_{cl} на 9–19% для лития, на 7–15% для натрия и на 5–12% для калия. Чтобы прояснить природу максимума вблизи $N = 40$, на рис. 3 показана статическая поляризуемость кластеров лития различного размера в зависимости от

заряда кластера. Из этого рисунка видно, что при увеличении заряда кластеров их статическая поляризуемость уменьшается, при этом чем больше размер кластера, тем более пологой становится кривая. Это приводит к пересечению кривых в области между $n = 0$ и 4. В результате при фиксированном n в интервале $0 < n < 4$ зависимость α_0/R^3 от N , представленная на рис. 2, становится немонотонной. Кроме того, следует отметить, что с увеличением заряда кластера результаты для кластеров разных металлов одного и того же размера сближаются. Например, если для нейтральных кластеров Li_8 , Na_8 и K_8 величина α_0/R^3 равна соответственно 1.56, 1.44 и 1.34, то для кластеров Li_{13}^{5+} , Na_{13}^{5+} и K_{13}^{5+} расчеты дают значения 0.65, 0.64 и 0.63. Таким образом, можно сделать вывод, что поляризуемость (отнесенная к R^3) многократно заряженных кластеров щелочных металлов слабо зависит от их конкретного состава.

Рис. 2 также иллюстрирует, как изменяется межчастичное взаимодействие в кластерах при увеличении их размера. Как известно [28], статическая поляризуемость положительных ионов щелочных металлов в 1S -состоянии на один–три порядка меньше поляризуемости нейтральных атомов. Поэтому при отсутствии взаимодействия между атомами поляризуемость кластеров Me_{N+n}^{n+} должна практически не зависеть от n , а кривые на рис. 2 должны проходить близко друг к другу. Как видно из этого рисунка, подобная тенденция реализуется лишь для больших кластеров, а для малых N при увеличении n поляризуемость заметно падает, что косвенно свидетельствует об увеличении сил межчастичного взаимодействия в металлических кластерах при уменьшении их размера.

Таким образом, в настоящей работе показано, что электронное возбуждение металлических кластеров приводит к росту их статической поляризуемости, который наиболее существен для кластеров малых размеров. Статическая поляризуемость заряженных кластеров немонотонно увеличивается с размером кластера, в то время как для нейтральных кластеров она убывает. При увеличении размера кластера уменьшается зависимость поляризуемости кластера от его заряда. Поляризуемость (отнесенная к R^3) многократно заряженных кластеров щелочных металлов слабо зависит от их конкретного состава.

Список литературы

- [1] А.А. Востриков, И.В. Самойлов. Письма в ЖТФ **18**, 7, 58 (1992).
- [2] H.C. Carman, Jr. J. Chem. Phys. **100**, 4, 2629 (1994).
- [3] S. Matejcek, A. Kiendler, P. Stampfli, J.D. Skalny, A. Stamatovic, T.D. Märk. Z. Phys. **D40**, 1–4, 70 (1997).
- [4] А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, А.А. Агарков. Письма в ЖТФ **21**, 13, 55 (1995).
- [5] S. Matejcek, T.D. Märk, P. Spanel, D. Smith. J. Chem. Phys. **102**, 6, 2516 (1995).
- [6] J. Huang, H.S. Carman, Jr., R.N. Compton. J. Phys. Chem. **99**, 6, 1719 (1995).

- [7] J.M. Weber, M.-W. Ruf, H. Hotop. *Z. Phys.* **D37**, 4, 351 (1996).
- [8] V. Kasperovich, G. Tikhonov, K. Wong, P. Brockhaus, V.V. Kresin. *Phys. Rev.* **A60**, 4, 3071 (1999).
- [9] M. Brack. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 3, 677 (1993).
- [10] M. Madjet, C. Guet, W.R. Johnson. *Phys. Rev.* **A51**, 2, 1327 (1995).
- [11] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders. *Phys. Rev.* **B31**, 4, 2539 (1985).
- [12] E. Benichou, R. Antoine, D. Rayane, B. Vezin, F.W. Dalby, Ph. Dugourd, M. Broyer, C. Ristori, F. Chandezon, B.A. Huber, J.C. Rocco, S.A. Blundell, C. Guet. *Phys. Rev.* **A59**, 1, R1 (1999).
- [13] D.E. Beck. *Phys. Rev.* **B30**, 12, 6935 (1984).
- [14] W. Ekardt. *Phys. Rev.* **B31**, 10, 6360 (1985).
- [15] M.J. Puska, R.M. Nieminen, M. Manninen. *Phys. Rev.* **B31**, 6, 3486 (1985).
- [16] A. Rubio, L.C. Balbas, L.I. Serra, M. Barranco. *Phys. Rev.* **B42**, 17, 10 950 (1990).
- [17] A. Rubio, L.C. Balbas, J.A. Alonso. *Phys. Rev.* **46**, 8, 4891 (1992).
- [18] L.I. Kurkina, O.V. Farberovich. *Z. Phys.* **D37**, 4, 359 (1996).
- [19] J.M. Pacheco, J.L. Martins. *J. Chem. Phys.* **106**, 14, 6039 (1997).
- [20] А.С. Давыдов. *Квантовая механика*. Наука, М. (1973). 704 с.
- [21] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W. Saunders, M.Y. Chou, M.L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 24, 2141 (1984).
- [22] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W. Saunders. *Solid State Commun.* **53**, 5, 445 (1985).
- [23] L.I. Kurkina, O.V. Farberovich. *Phys. Rev.* **B54**, 20, 14 791 (1996).
- [24] E. Runge, E.K.U. Gross. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 12, 997 (1984).
- [25] E.K.U. Gross, W. Kohn. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 26, 2850 (1985).
- [26] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Phys.* **58**, 8, 1200 (1980).
- [27] В.Л. Загускин. *Справочник по численным методам решения алгебраических и трансцендентных уравнений*. Физматгиз, М. (1960). 216 с.
- [28] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. *Справочник по атомной и молекулярной физике*. Атомиздат, М. (1980). 240 с.
- [29] M.S. Safronova, W.R. Johnson, A. Derevianko. *Phys. Rev.* **A60**, 6, 4476 (1999).
- [30] Ch. Schmitt, Ch. Ellert, M. Schmidt, H. Haberland. *Z. Phys.* **D42**, 2, 145 (1997).
- [31] K.H. Meiwes-Broer. *Appl. Phys.* **A55**, 5, 430 (1992).