

# Конденсат возбужденных состояний в бериллии

© А.В. Попов

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,  
656038 Барнаул, Россия  
E-mail: Popov.Barnaul@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 августа 2007 г.  
В окончательной редакции 31 января 2008 г.)

Предложен метод количественного описания возбуждений в кластерах. В качестве базового использовано приближение Хартри–Фока. Показана принципиальная возможность существования долгоживущих возбуждений в бериллии. Обнаружен конденсат возбужденных состояний в кластерах бериллии с расстояниями между атомами порядка 11 боровских радиусов.

PACS: 36.20.Kd, 36.40.Cg, 36.40.Qv, 61.46.+w

## 1. Введение

Для целенаправленного создания наноструктурных материалов в режиме „самосборки“ требуется очень глубокое и полное представление о взаимодействии кластеров — строительных элементов создаваемых материалов. 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 оказывается сложной и неравновесной. Еще более сложная эволюция кластеров происходит в условиях внешних воздействий, с помощью которых можно и управлять этими процессами [1,2].

Цель работы — создать количественную теорию для описания возбужденных состояний кластеров с использованием методов компьютерного моделирования. Возбуждения предложено описывать с учетом ширины энергетических уровней. Идея учитывать ширину энергетических уровней впервые предложена в работе [3] при вычислении волновых функций в возбужденном атоме водорода; она обобщена для описания возбуждений многоэлектронных атомов в [4]. Эта же идея использована в настоящей работе при моделировании возбуждений многоатомных систем.

В качестве объекта исследования выбрана система атомов бериллии, поскольку интерпретация экспериментальных данных именно для двухвалентных атомов должна быть простой и однозначной в отличие, например, от интерпретации экспериментальных данных системы атомов щелочных металлов из-за наличия у них сверхтонкой структуры в основном состоянии.

## 2. Метод расчета

Обобщим идею, предложенную в [4], для описания возбужденных состояний многоатомных систем, таких как кластеры. Рассмотрим многоэлектронную систему

в адиабатическом приближении. Полную энергию всех электронов в приближении Хартри–Фока представим в виде суммы

$$\varepsilon_T = \varepsilon_K + \varepsilon_N + \varepsilon_E + \varepsilon_C + \varepsilon_X + \varepsilon_L, \quad (1)$$

содержащей кинетическую энергию электронов

$$\varepsilon_K = \sum_i^{occ} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \psi_i(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2)$$

потенциальную энергию кулоновского электрон-ядерного взаимодействия

$$\varepsilon_N = - \sum_i^{occ} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{a}_I|} \psi_i(\mathbf{r}) d^3r, \quad (3)$$

потенциальную энергию кулоновского взаимодействия электронов

$$\varepsilon_E = \sum_i^{occ} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \int \frac{\rho(\mathbf{r}') e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' d^3r, \quad (4)$$

потенциальную энергию кулоновского взаимодействия ядер

$$\varepsilon_C = \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{a}_I - \mathbf{a}_J|}, \quad (5)$$

энергию обменного взаимодействия электронов

$$\varepsilon_X = e^2 \sum_i^{occ} \sum_{i'}^{occ} \iint \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_{i'}(\mathbf{r}') \psi_{i'}^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \frac{d^3r' d^3r}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (6)$$

Здесь

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (7)$$

— электронная плотность в кластере, представляющая собой сумму по всем занятым состояниям с номерами  $i$ . Последнее слагаемое в выражении для полной энергии (1) представим в виде

$$\varepsilon_L = \sum_i^{occ} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{u + iv}{r^2} \right) \psi_i(\mathbf{r}) d^3r. \quad (8)$$

Разложим волновую функцию по полному набору функций  $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$

$$\psi_i(\mathbf{r}) \sum_{j,n} C_{ij} (S^{-1/2})_{jn} \varphi_n(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Здесь  $S$  — матрица интегралов перекрытия — отлична от единичной, если функции  $\varphi_n(\mathbf{r})$  не ортонормированы. В качестве  $\varphi_n(\mathbf{r})$  выберем функции гауссового типа [5]

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \left( \frac{2\alpha_n}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha_n |\mathbf{r} - \mathbf{a}_n|^2), \quad (10)$$

где  $\mathbf{a}_n$  — вектор, указывающий положение атома относительно выбранной системы координат. Важно, что функции  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -, ...-симметрии легко получить через функции  $s$ -симметрии (10) дифференцированием по компонентам вектора  $\mathbf{a}_n$ . Эта идея лежит в основе аналитических вычислений матричных элементов. Имея это в виду, далее будем акцентировать внимание лишь на получении матричных элементов  $s$ -симметрии.

Необходимым условием существования минимума функционала полной энергии (1) является обращение в нуль его первой вариации. В схеме Рутана решение этой задачи сводится к отысканию вариационных коэффициентов  $C_{ij}$ , входящих в (9). Чтобы решить полученную в схеме Рутана систему уравнений, необходимо в явном виде вычислить матричные элементы. Для состояний  $s$ -симметрии представим в следующем виде матричный элемент интегралов перекрытия:

$$\begin{aligned} S_{12} &\equiv \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) d^3r \\ &= \left( \frac{2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} |\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|^2\right), \end{aligned} \quad (11)$$

матричный элемент оператора кинетической энергии

$$\begin{aligned} K_{12} &\equiv \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \varphi_2(\mathbf{r}) d^3r \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} S_{12} \frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \left( 6 - \frac{4\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} |\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|^2 \right), \end{aligned} \quad (12)$$

матричный элемент электрон-ядерного взаимодействия

$$\begin{aligned} N_{12} &\equiv -e^2 \sum_i Z_i \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) \frac{d^3r}{|\mathbf{r} - \mathbf{a}_i|} \\ &= -e^2 S_{12} \sum_i Z_i \frac{\operatorname{erf}(R_i \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2})}{R_i}. \end{aligned} \quad (13)$$

В (13)  $\operatorname{erf}(x)$  — функция ошибок,

$$\mathbf{R}_i \equiv \frac{\alpha_1 \mathbf{a}_1 + \alpha_2 \mathbf{a}_2}{\alpha_1 + \alpha_2} - \mathbf{a}_i. \quad (14)$$

Матричный элемент электрон-электронного взаимодействия  $s$ -симметрии представим в виде

$$\begin{aligned} E_{1234} &\equiv e^2 \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) \varphi_3^*(\mathbf{r}') \varphi_4(\mathbf{r}') \frac{d^3r d^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= e^2 S_{12} S_{34} \frac{\operatorname{erf}(R\sqrt{\beta})}{R}, \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$\mathbf{R} \equiv \frac{\alpha_1 \mathbf{a}_1 + \alpha_2 \mathbf{a}_2}{\alpha_1 + \alpha_2} - \frac{\alpha_3 \mathbf{a}_3 + \alpha_4 \mathbf{a}_4}{\alpha_3 + \alpha_4}, \quad (16)$$

$$\beta \equiv \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)(\alpha_3 + \alpha_4)}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4}. \quad (17)$$

Матричный элемент квадрата момента импульса представим в виде

$$\begin{aligned} M_{12} &\equiv \frac{\hbar^2}{2m} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) \frac{d^3r}{r^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{\alpha} \left( \frac{2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}}{\pi} \right)^{3/2} \\ &\times \exp(-\alpha_1\alpha_2^2 - \alpha_2\alpha_2^2) \frac{\operatorname{erf}(i\alpha\sqrt{\alpha})}{i\alpha}. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь

$$\mathbf{a} \equiv \frac{\alpha_1 \mathbf{a}_1 + \alpha_2 \mathbf{a}_2}{\alpha}, \quad \alpha = \alpha_1 + \alpha_2. \quad (19)$$

Заметим, что использование матричных элементов (18) возможно, если многоэлектронная задача обладает центральной симметрией при  $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = 0$ . В случае многоцентровой задачи, например для кластера, матричные элементы квадрата момента импульса можно вычислить по формуле

$$L_{12} \equiv \sum_{ijn} (S^{-1/2})_{1n} \sum_k B_{nk}^+ \Lambda'_k B_{ki} (S^{-1/2})_{ij} M_{j2}. \quad (20)$$

В (20)  $B_{ki}$  имеют смысл элементов собственных векторов сферического оператора Лапласа. Матричные элементы сферического оператора Лапласа, вычисленные на функциях  $s$ -симметрии (10), представим через проекции векторов  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  на оси декартовой системы координат

$$\begin{aligned} \Lambda_{12} &\equiv \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \Delta \varphi_2(\mathbf{r}) d^3r \\ &= -4S_{12} \left( \frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right) (\alpha_{1x}\alpha_{2x} + \alpha_{1y}\alpha_{2y} + \alpha_{1z}\alpha_{2z}) \\ &+ 4S_{12} \left( \frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^2 (|\alpha_{1x}\alpha_{2y} - \alpha_{2x}\alpha_{1y}|^2 \\ &+ |\alpha_{1x}\alpha_{2z} - \alpha_{2x}\alpha_{1z}|^2 + |\alpha_{1y}\alpha_{2z} - \alpha_{2y}\alpha_{1z}|^2). \end{aligned} \quad (21)$$

$\Lambda'_k$  — изменение  $k$ -го собственного значения сферического оператора Лапласа в (20) запишем через  $\Lambda_k$  ( $k$ -е собственное значение этого оператора)

$$\begin{aligned} \Lambda'_k &= (l_k + x + iy)(l_k + x + iy + 1) - \Lambda_k, \\ l_k &= \sqrt{0.25 + \Lambda_k} - 0.5. \end{aligned} \quad (22)$$

Выражение для полной энергии кластера представим через определенные выше матричные элементы

$$\varepsilon_T = \sum_{n,m} (K_{nm} + N_{nm} + L_{nm} + F_{nm}) U_{nm} + \varepsilon_C. \quad (23)$$

Здесь матричные элементы

$$U_{nm} = \sum_k^{occ} C_{ki}^+ C_{kj} \sum_{i,j} (S^{-1/2})_{in} (S^{-1/2})_{jm}, \quad (24)$$

$$F_{nm} = K_{nm} + N_{nm} + L_{nm} + \sum_{i,j} (2E_{nmij} - E_{nimj}) U_{ij} \quad (25)$$

необходимы для самосогласованного поиска решений алгебраической проблемы на собственные значения в матричной форме

$$FC = \varepsilon SC, \quad (26)$$

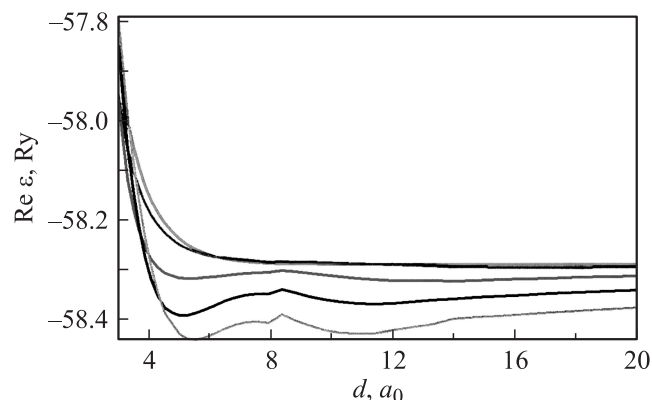
где  $\varepsilon$  — диагональная матрица собственных значений,  $C$  — матрица собственных векторов,  $F$  — матрица с элементами (25),  $S$  — матрица интегралов перекрывания с элементами (11).

В дальнейшем будем использовать атомную систему единиц. Для перехода к этой системе достаточно считать, что во всех используемых здесь соотношениях постоянная Планка  $\hbar = 1$ , квадрат заряда электрона  $e^2 = 2$ , масса электрона  $m = 1/2$ . Тогда энергия будет измеряться в Ридбергах, а расстояние — в боровских радиусах.

### 3. Результаты расчета и обсуждение

Задачу (26) мы решали численно в базисе функций гауссового типа, используя девять функций 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 (26) методом Рунгана для атома бериллия с параметрами  $|x| < 0.5$  и  $|y| < 0.5$ , определяющими изменение орбитального момента количества движения в (22). Отметим, что увеличение длины этого базиса не меняет требуемой точности всех значений, приведенных далее для обсуждения. Алгоритм решения указанных выше уравнений хорошо известен [6].

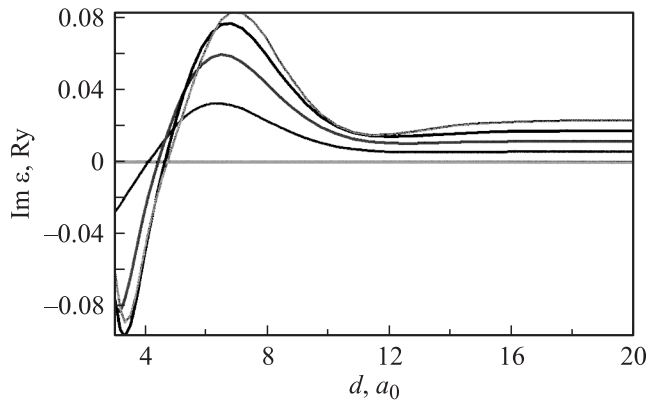
В [7] показано, что  $\text{Im} \varepsilon$  — мнимая часть полной энергии атома (заметьте, что модуль этой величины есть вероятность распада возбуждения в единицу времени) обращается в нуль при некоторых значениях  $y$ , в частности, при  $y = 0.35$  и  $y = 0.49$ . Это означает, что существует по 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  $y = 0$ . Однако оказать на атом столь интенсивное воздействие, 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.



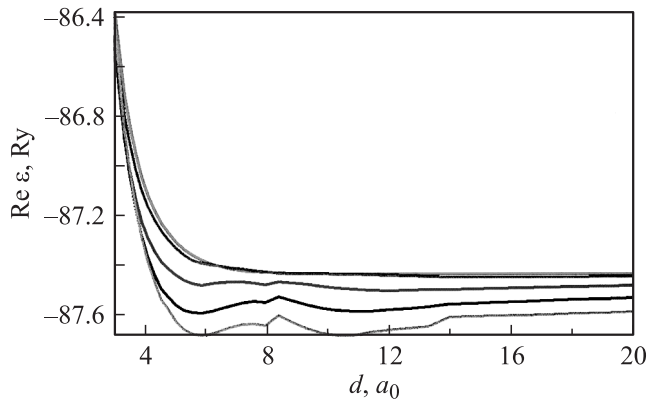
**Рис. 1.** Зависимость действительной части полной энергии электронов двух атомов бериллия от расстояния между ними  $d$  при  $x = 0$  и  $y = 0, 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0004$  в оптическом диапазоне энергий возбуждения. Чем ниже расположена линия, тем большему значению  $y$  она соответствует. Единицей измерения  $d$  служит боровский радиус  $a_0$ .

Тем не менее получить стабильное возбуждение можно, если, например, поместить 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  $y = 0, 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0004$  в оптическом диапазоне энергий возбуждения. Результаты расчетов, представленные на рис. 1, показывают, что энергия основного состояния системы двух атомов (кривая с  $y = 0$  на рис. 1) при всех расстояниях между ними в области от 3 до 20 боровских радиусов больше энергии основного состояния двух атомов, изолированных друг от друга. Это означает, что система  $\text{Be}_2$  в основном состоянии является неустойчивой. При любых, даже сколь угодно малых возбуждениях, когда  $y > 0$ , полная энергия системы двух атомов бериллия падает. Это падение тем больше, чем больше  $y$ . Обращает на себя внимание наличие двух минимумов  $\text{Re} \varepsilon$  при расстояниях между атомами порядка 5 и 11 боровских радиусов. Убывание  $\text{Im} \varepsilon$  — мнимой части полной энергии системы двух атомов бериллия — с уменьшением расстояния между ними (рис. 2) указывает на стабилизацию этой системы. Пусть небольшой, но четко выраженный минимум  $\text{Im} \varepsilon$  приходится на ту же область расстояний вблизи 11 боровских радиусов. Наибольший же интерес представляет область значений с  $\text{Im} \varepsilon = 0$  при расстояниях между атомами чуть больших 4 боровских радиусов. Именно при этих расстояниях в  $\text{Be}_2$  возможно образование неограниченно долго живущих состояний, наблюдаемое экспериментально.

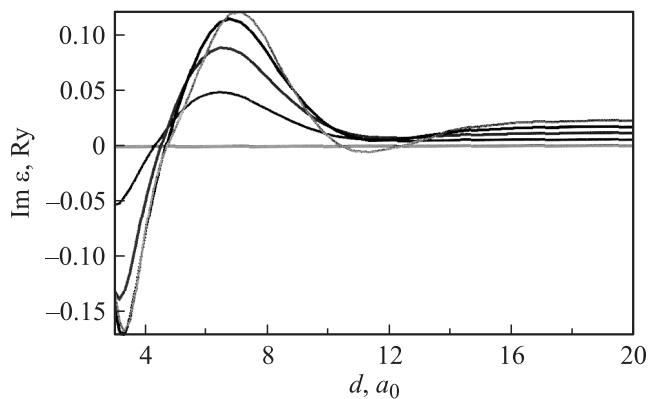
Полученные нами данные позволяют предполагать, что если интересующий нас атом бериллия поместить в поле двух, трех, или большего числа атомов, то может образоваться кластер, более стабильный по энергии и с более продолжительным временем жизни по сравнению с двухатомным кластером при расстояниях



**Рис. 2.** Зависимость мнимой части полной энергии электронов двух атомов бериллия от расстояния между ними  $d$  при  $x = 0$  и  $y = 0, 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0004$  в оптическом диапазоне энергий возбуждения. Линия с большим отклонением от прямой  $\text{Im } \varepsilon = 0$  соответствует большему значению  $y$ . Единицей измерения  $d$  служит борковский радиус  $a_0$ .



**Рис. 3.** То же, что на рис. 1, для трех атомов бериллия.

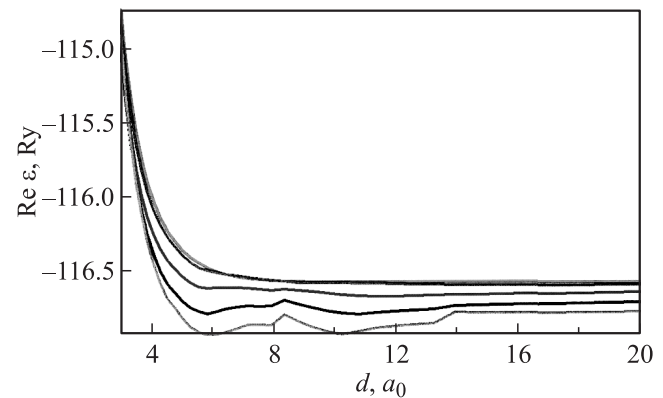


**Рис. 4.** То же, что на рис. 2, для трех атомов бериллия.

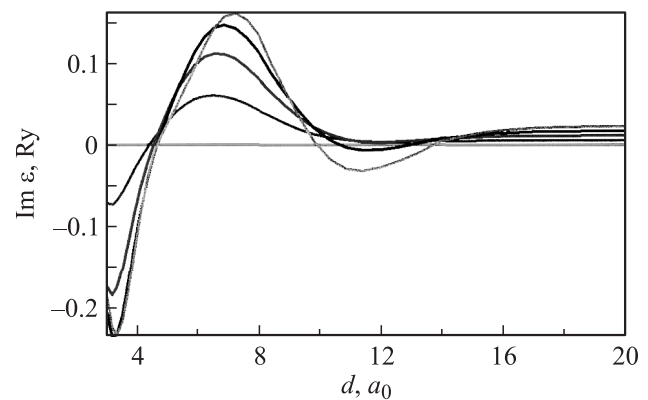
между атомами вблизи 11 боровских радиусов. Для проверки этого предположения мы вычислили полную энергию трех атомов бериллия как функцию расстояния между ними при тех же значениях параметров  $x = 0$  и  $y = 0, 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0004$  в оптическом диапазоне энергий возбуждения при оптимальной геомет-

рии расположения атомов в вершинах равностороннего треугольника. Результаты расчетов, представленные на рис. 3, показывают, что действительная часть полной энергии качественно ведет себя так же, как и для двух атомов (рис. 1, 3). Поведение же мнимой части полной энергии электронов (рис. 4) указывает не просто на стабилизацию трех атомов бериллия, а на наличие долгоживущих возбуждений в  $\text{Be}_3$  при расстояниях между атомами порядка 11 боровских радиусов. Как в  $\text{Be}_2$ , при расстояниях между атомами чуть больших 4 боровских радиусов в  $\text{Be}_3$  возможно образование неограниченно долго живущих состояний.

Для проверки выявленных закономерностей мы вычислили полную энергию четырех атомов бериллия как функцию расстояния между ними при тех же значениях параметров  $x = 0$  и  $y = 0, 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0004$  в том же оптическом диапазоне энергий возбуждения. Результаты расчетов, представленные на рис. 5, 6, лишь количественно отличаются от соответствующих результатов на рис. 3, 4 и подтверждают наши предположения. Возникновение долгоживущих состояний вблизи 11 боровских радиусов указывает на сильную корреляцию электронов в кластерах бериллия в условиях внешних возбуждений. Отмеченное поведение сильнокоррелированных Ферми-систем, мы полагаем, присуще и другим кластерам [8].



**Рис. 5.** То же, что на рис. 1, для четырех атомов бериллия.



**Рис. 6.** То же, что на рис. 2, для четырех атомов бериллия.

## 4. Заключение

В работе предложен метод количественного описания возбуждений в кластерах — исходных элементах наноструктурных материалов. На примере бериллия продемонстрирована принципиальная возможность метода предсказывать существование долгоживущих возбуждений. Показано, что кроме экспериментально наблюдаемых стабильных кластеров с расстояниями между атомами порядка 4.2 боровского радиуса в кластерах бериллия возможно существование долгоживущих возбуждений с расстояниями между атомами порядка 11 боровских радиусов. Существование конденсата возбужденных состояний в кластерах бериллия с расстояниями между атомами порядка 11 боровских радиусов может быть объяснено сильными корреляциями электронов в условиях внешних воздействий.

## Список литературы

- [1] В.В. Слабко, Г.Г. Хачатрян, А.С. Александровский. Письма в ЖЭТФ **84**, 360 (2006).
- [2] В.И. Балькин. УФН **177**, 780 (2007).
- [3] А. Янавичус, В. Шучуров. Литов. физ. сб. **8**, 47 (1968).
- [4] А.В. Попов. Опт. и спектр. **93**, 5 (2002).
- [5] S. Huzinaga. J. Chem. Phys. **42**, 1293 (1965).
- [6] В.И. Барановский, В.Ф. Братцев, А.И. Панин, В.М. Третьяк. Методы расчета электронной структуры атомов и молекул. Изд-во ЛГУ, Л. (1975). 204 с.
- [7] А.В. Попов. Физика плазмы **31**, 283 (2005).
- [8] В.Р. Шагинян, М.Я. Амусья, К.Г. Попов. УФН **177**, 585 (2007).