

01'02

Агрегация атомов лития

© А.В. Попов

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

(Поступило в Редакцию 1 июля 2008 г. В окончательной редакции 3 февраля 2009 г.)

Предложен метод количественного описания возбуждений в кластерах. В качестве базового использовано приближение Хартри–Фока. На примере лития показано, что по результатам расчета возбуждений атома можно судить о принципиальной возможности существования долгоживущих состояний. В кластерах лития обнаружены возбужденные состояния с неограниченно большим временем распада при расстояниях между атомами порядка 3, 6 и 13 боровских радиусов.

Введение

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 физико-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, кластеры проходят при этом 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, протекающих 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 параметры гораздо легче рассчитать, 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 его электронным строением. Знание электронного строения позволяет не только объяснять об-

наруженное поведение вещества, но и предсказывать, создавать наноматериалы с заранее заданными свойствами. 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 трудоемкость 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 поиска долгоживущих возбужденных состояний в литии, кластеры которого в основном состоянии достаточно хорошо изучены.

Идея метода

Рассмотрим сначала стандартное решение спектральной задачи основного состояния многоэлектронного атома в приближении Хартри–Фока:

$$\mathbf{F}\psi = E\psi. \quad (1)$$

Аппроксимация центрального поля позволяет разделить радиальные переменные и угловые, а собственные функции оператора Фока \mathbf{F} искать в виде произведения радиальной функции $R(r)$ на угловую $Y(\theta, \varphi)$:

$$\psi = R(r)Y(\theta, \varphi), \quad (2)$$

причем

$$-\Delta Y(\theta, \varphi) = l(l+1)Y(\theta, \varphi), \quad -i \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} = mY(\theta, \varphi). \quad (3)$$

Здесь Δ — сферический оператор Лапласа, а l принимает любые значения в комплексной области. Если потребовать, чтобы решения уравнений (3) были регулярны на сфере при $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, непрерывны при $\theta = 0$, $\theta = \pi$ и удовлетворяли условию $Y(\theta, \varphi + 2\pi) = Y(\theta, \varphi)$, то приходим к проблеме собственных значений, допускающей решения только при целых значениях $l = 0, 1, 2, \dots$ и $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

Перейдем к рассмотрению возбужденных состояний атома, находящегося в равновесном поле. При этом прочие частицы, окружающие интересующий нас атом, включим в понятие термостата. Такие возбуждения, способные спонтанно распадаться за конечное время τ , и обладают, согласно соотношению неопределенностей, конечной шириной $\Gamma \sim \hbar/\tau$ энергетического уровня, характеризующего квазистационарную систему. Волновая функция, описывающая эту систему, должна содержать такой экспоненциальный множитель, чтобы все вероятности, определяющиеся квадратом модуля волновой функции, затухали по закону $\exp(-\Gamma t/\hbar)$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left\{-i\left(E - \frac{i\Gamma}{2}\right)\frac{t}{\hbar}\right\}. \quad (4)$$

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 (4), удобно искать в виде (2). Более того, пусть угловая функция $Y(\theta, \varphi)$ удовлетворяет тем же уравнениям (3), но регулярна только по φ . Произвольное поведение этой функции на сфере по переменной θ снимает ограничение на целочисленные значения параметра l . Будем считать его, 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:

$$\left(\mathbf{F} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{u + iv}{r^2}\right)\psi = \varepsilon\psi. \quad (5)$$

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 (5) является существенно неэрмитовой с комплексными значениями $\varepsilon = E - i\Gamma/2$. Перебрав все возможные значения $|x| < 0.5$ и $|y| < 0.5$, в процессе поиска самосогласованных решений уравнений (5) можно проследить по минимуму полной энергии возбужденного атома за его спектральными характе-

ристиками, обусловленными орбитальными переходами электронов.

Идея учитывать ширину атомных уровней впервые использовалась в [3] при вычислении возбужденных волновых функций в атоме водорода. Описание возбужденных состояний многоэлектронных атомов использовано в [4]. Нами проведено обобщение этой идеи для описания возбужденных состояний в кластерах.

Метод описания возбуждений электронов в кластерах

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

$$\varepsilon_T = \varepsilon_K + \varepsilon_N + \varepsilon_E + \varepsilon_C + \varepsilon_X + \varepsilon_L, \quad (6)$$

содержащей кинетическую энергию электронов

$$\varepsilon_K = \sum_i^{occ} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right) \psi_i(\mathbf{r}) d^3r, \quad (7)$$

потенциальную энергию кулоновского электрон-ядерного взаимодействия

$$\varepsilon_N = - \sum_i^{occ} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{a}_I|} \psi_i(\mathbf{r}) d^3r, \quad (8)$$

потенциальную энергию кулоновского взаимодействия электронов

$$\varepsilon_E = \sum_i^{occ} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \int \frac{\rho(\mathbf{r}') e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' d^3r, \quad (9)$$

потенциальную энергию кулоновского взаимодействия ядер

$$\varepsilon_C = \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{a}_I - \mathbf{a}_J|}, \quad (10)$$

энергию обменного взаимодействия электронов

$$\varepsilon_X = e^2 \sum_i^{occ} \sum_{i'}^{occ} \iint \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_{i'}^*(\mathbf{r}') \psi_{i'}(\mathbf{r}) \frac{d^3r' d^3r}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (11)$$

Здесь

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (12)$$

— электронная плотность в кластере, представляющая собой сумму по всем занятым состояниям с номерами i .

Последнее слагаемое в выражении для полной энергии (6) представим в виде:

$$\varepsilon_L = \sum_i^{occ} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{u + iv}{r^2}\right) \psi_i(\mathbf{r}) d^3r. \quad (13)$$

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

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j,n} C_{ij}(\mathbf{S}^{-1/2})_{jn} \varphi_n(\mathbf{r}). \quad (14)$$

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

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha_n}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha_n|\mathbf{r} - \mathbf{a}_n|^2), \quad (15)$$

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 (15) дифференцированием по компонентам вектора \mathbf{a}_n . Эта идея лежит в основе аналитических вычислений и матричных элементов. Имея это в виду, будем далее акцентировать внимание лишь на получение матричных элементов s -симметрии.

Необходимым условием существования минимума функционала полной энергии (6) является обращение в нуль его первой вариации. В схеме Рутана решение этой задачи сводится к отысканию вариационных коэффициентов C_{ij} , входящих в (14). 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:

$$\begin{aligned} S_{12} &\equiv \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})d^3r \\ &= \left(\frac{2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}}{\alpha_1 + \alpha_2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}|\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|^2\right), \end{aligned} \quad (16)$$

матричный элемент оператора кинетической энергии:

$$\begin{aligned} K_{12} &\equiv \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right)\varphi_2(\mathbf{r})d^3r \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}S_{12}\frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}\left(6 - \frac{4\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}|\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|^2\right), \end{aligned} \quad (17)$$

матричный элемент электрон-ядерного взаимодействия:

$$\begin{aligned} N_{12} &\equiv -e^2 \sum_i Z_i \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})\frac{d^3r}{|\mathbf{r} - \mathbf{a}_i|} \\ &= -e^2 S_{12} \sum_i Z_i \frac{\text{erf}(R_i\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2})}{R_i}. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь Z_i — номер элемента периодической системы Д.И. Менделеева $\text{erf}(x)$ — функция ошибок аргумента x ,

$$\mathbf{R}_i \equiv \frac{\alpha_1\mathbf{a}_1 + \alpha_2\mathbf{a}_2}{\alpha_1 + \alpha_2} - \mathbf{a}_i. \quad (19)$$

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

$$\begin{aligned} E_{1234} &\equiv e^2 \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})\varphi_3^*(\mathbf{r}')\varphi_4(\mathbf{r}')\frac{d^3rd^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= e^2 S_{12}S_{34} \frac{\text{erf}(R\sqrt{\beta})}{R}, \end{aligned} \quad (20)$$

где

$$\mathbf{R} \equiv \frac{\alpha_1\mathbf{a}_1 + \alpha_2\mathbf{a}_2}{\alpha_1 + \alpha_2} - \frac{\alpha_2\mathbf{a}_3 + \alpha_4\mathbf{a}_4}{\alpha_3 + \alpha_4}, \quad (21)$$

$$\beta \equiv \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)(\alpha_3 + \alpha_4)}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4}. \quad (22)$$

Матричный элемент квадрата момента импульса представим в виде:

$$\begin{aligned} M_{12} &\equiv \frac{\hbar^2}{2m} \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})\frac{d^3r}{r^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{\alpha} \left(\frac{2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}}{\pi}\right)^{3/2} \\ &\times \exp(-\alpha_1\alpha_1^2 - \alpha_2\alpha_2^2) \frac{\text{erf}(ia\sqrt{\alpha})}{ia}. \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь

$$\mathbf{a} \equiv \frac{\alpha_1\mathbf{a}_1 + \alpha_2\mathbf{a}_2}{\alpha}, \quad \alpha = \alpha_1 + \alpha_2. \quad (24)$$

Заметим, что использование матричных элементов (23) 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:

$$L_{12} \equiv \sum_{ijn} (\mathbf{S}^{-1/2})_{ln} \sum_k B_{nk}^+ \Lambda'_k B_{ki} (\mathbf{S}^{-1/2})_{ij} M_{j2}. \quad (25)$$

В (25) B_{ki} имеют смысл элементов собственных векторов сферического оператора Лапласа. Матричные элементы сферического оператора Лапласа, вычисленные на функциях s -симметрии (15), представим через проекции векторов \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 на оси декартовой системы координат:

$$\begin{aligned} \Lambda_{12} &\equiv \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\Delta\varphi_2(\mathbf{r})d^3r \\ &= -4S_{12} \left(\frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}\right) (a_{1x}a_{2x} + a_{1y}a_{2y} + a_{1z}a_{2z}) \\ &+ 4S_{12} \left(\frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}\right)^2 (|a_{1x}a_{2y} - a_{2x}a_{1y}|^2 \\ &+ |a_{1x}a_{2z} - a_{2x}a_{1z}|^2 + |a_{1y}a_{2x} - a_{2y}a_{1x}|^2). \end{aligned} \quad (26)$$

Λ'_k — изменение k -го собственного значения сферического оператора Лапласа в (25) запишем через $\Lambda_k - k$ -е собственное значение этого оператора:

$$\begin{aligned} \Lambda'_k &= (l_k + x + iy)(l_k + x + iy + 1) - \Lambda_k, \\ l_k &= \sqrt{0.25 + \Lambda_k} - 0.5. \end{aligned} \quad (27)$$

Выражение для полной энергии кластера представим через определенные выше матричные элементы:

$$\varepsilon_T = \sum_{n,m} (K_{nm} + N_{nm} + L_{nm} + F_{nm}) U_{nm} + \varepsilon_C. \quad (28)$$

Здесь матричные элементы

$$U_{nm} = \sum_k^{occ} C_{ki}^+ C_{kj} \sum_{i,j} (\mathbf{S}^{-1/2})_{in} (\mathbf{S}^{-1/2})_{jm}, \quad (29)$$

$$F_{nm} = K_{nm} + N_{nm} + L_{nm} + \sum_{i,j} (2E_{nmi j} - E_{nim j}) U_{i j} \quad (30)$$

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

$$\mathbf{FC} = \varepsilon \mathbf{SC}, \quad (31)$$

где ε — диагональная матрица собственных значений, \mathbf{C} — матрица собственных векторов, \mathbf{F} — матрица с элементами (30), \mathbf{S} — матрица интегралов перекрытия с элементами (16).

В дальнейшем будем пользоваться атомной системой единиц. Для перехода к этой системе единиц 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.

Результаты расчета и обсуждение

Задача (31) решалась численно в базисе функций гауссова типа [5] с использованием десяти функций в разложении по $l = 0$ и девяти функций — в разложении по $l = 1$. Оценки показали, что базис такой длины вполне пригоден при решении уравнений (5) методом Рутана для атома лития, если $|x| < 0.5$ и $|y| < 0.5$, так как увеличение длины этого базиса не изменяет требуемой точности всех значений, приведенных ниже для обсуждения.

Результаты самосогласованных вычислений, в том числе и приведенные на рис. 1, показывают, что действительные части одноэлектронных энергий внешних состояний $2s$ -, $2p$ -, $3s$ -, ...-симметрии в атоме практически не меняются с изменением параметра y от 0 до 0.5. Возрастающие значения энергии одноэлектронного состояния $1s$ -симметрии с увеличением y трактуется нами как коллапс атома — явление, интенсивно обсуждаемое в научной литературе на примере атома водорода.

Γ_m — мнимая часть полной энергии атома (заметим, что модуль этой величины есть вероятность распада возбуждения в единицу времени) как функция параметра y для $x = 0$ представлена на рис. 2. Отметим, что зависимости, приведенные на рис. 1 и 2, слабо меняются с изменением параметра x , в отличие от изменений полной энергии.

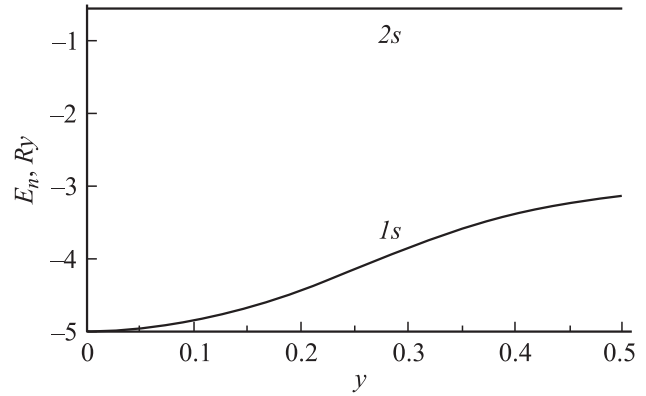


Рис. 1. Зависимость действительных частей одноэлектронных энергий атома лития от параметра y при $x = 0$.

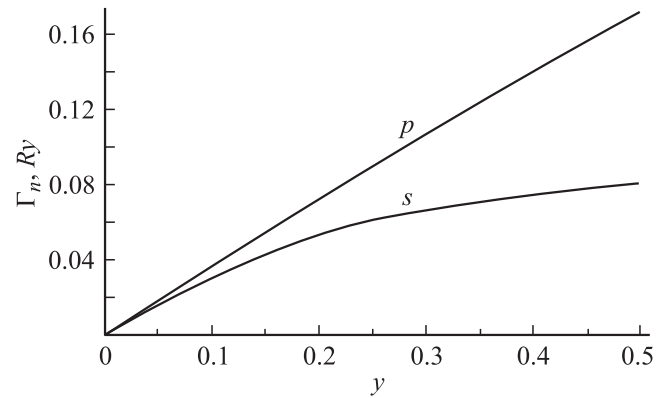


Рис. 2. Зависимость мнимых частей одноэлектронных энергий атома лития от параметра y при $x = 0$.

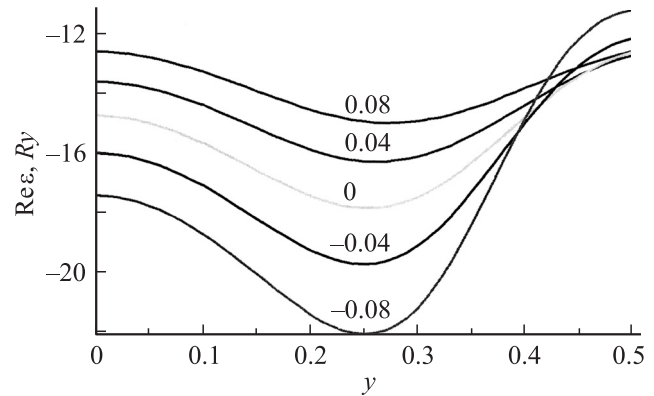


Рис. 3. Зависимость действительных частей полных энергий атома лития от параметра y при $x = -0.08, -0.04, 0, 0.04, 0.08$.

Зависимости действительных частей полных энергий $\text{Re} \varepsilon$ атома лития от параметра y при $x = -0.08, -0.04, 0, 0.04, 0.08$ приведены на рис. 3. Результаты расчетов показывают, что существует область возбужденных состояний атома с энергиями, значительно меньшими энергии основного состояния, равной $-14.86Ry$. Боль-

шая часть этих возбуждений являются короткоживущими. Наибольший интерес представляют долгоживущие возбуждения с $\text{Im}\epsilon = 0$. Такие состояния можно видеть на рис. 4 в области изменения параметра y от 0.3 до 0.5. Отметим, что оказать столь интенсивное воздействие на атом, соответствующее значениям $y > 0.3$, скорее всего, нереально. Практически используемые поля воздействия на атом предполагают изменение параметра y до тысячных, в крайнем случае, до сотых долей единицы.

Тем не менее получить стабильное возбуждение можно, если, например, поместить такой атом в поле, созданное другим атомом. Для проверки этого предположения было вычислено значение полной энергии двух атомов лития как функции расстояния между ними при небольших значениях параметра $y = 0, 2 \cdot 10^{-5}, 4 \cdot 10^{-5}, 6 \cdot 10^{-5}, 8 \cdot 10^{-5}$ и $x = 0$. Результаты расчетов, представленные на рис. 5, показывают, что зависимости $\text{Re}\epsilon$ — действительных частей полных энергий системы двух атомов — от d — расстояния между ними — практически совпадают при всех указанных выше значениях y . Совместное существование двух атомов лития при больших расстояниях между ними в плотность

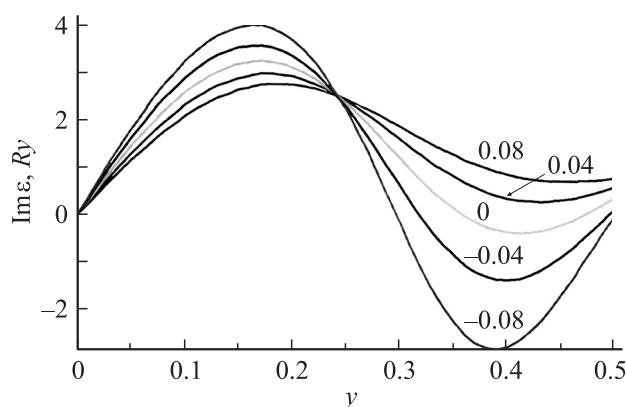


Рис. 4. Зависимость мнимых частей полных энергий атома лития от параметра y при $x = -0.08, -0.04, 0, 0.04, 0.08$.

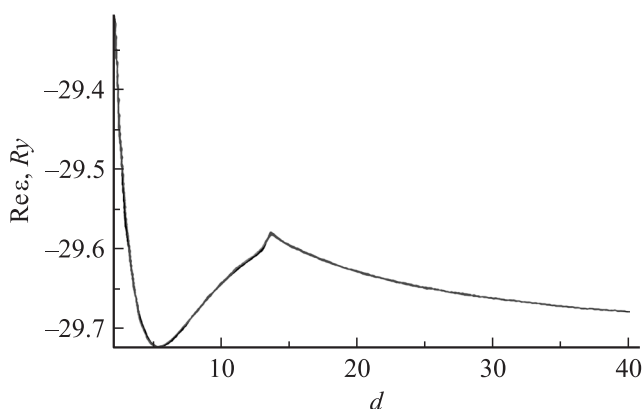


Рис. 5. Зависимость действительных частей полных энергий двух атомов лития от d — расстояния между ними в борновских радиусах. Здесь все кривые при $x = 0$ и $y = 0, 2 \cdot 10^{-5}, 4 \cdot 10^{-5}, 6 \cdot 10^{-5}, 8 \cdot 10^{-5}$ практически совпадают.

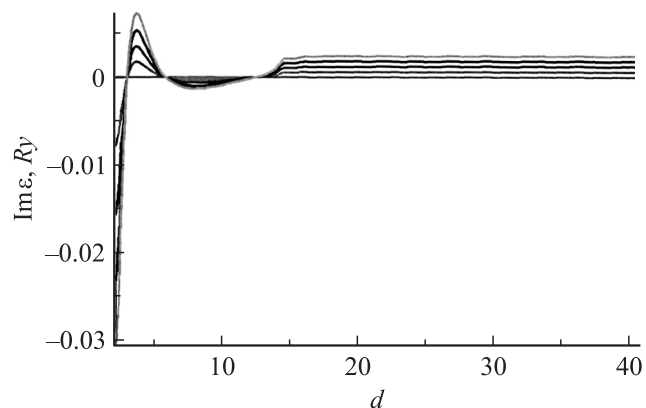


Рис. 6. Зависимость мнимых частей полных энергий двух атомов лития от d — расстояния между ними при $x = 0$ и $y = 0, 2 \cdot 10^{-5}, 4 \cdot 10^{-5}, 6 \cdot 10^{-5}, 8 \cdot 10^{-5}$. Здесь кривая с большим отклонением от прямой $\text{Im}\epsilon = 0$ соответствует большему значению параметра y .

до 13 борновских радиусов оказывается энергетически не выгодным. Но на пике зависимости $\text{Re}\epsilon$ от d при расстоянии между атомами, равном 13 борновским радиусам, происходит перестройка электронной структуры, а именно снятие вырождения состояний $1s$ -симметрии. Мнимая часть полной энергии при этом обращается в нуль (рис. 6).

Таким образом, указанное состояние при расстоянии между атомами, равном 13 борновским радиусам, является долгоживущим, пока система Li_2 находится в поле внешнего воздействия.

Другое долгоживущее состояние, когда $\text{Im}\epsilon = 0$, приходится на расстояние между атомами, равное 5.8 борновских радиусов (см. рис. 6), соответствующее при этом минимуму $\text{Re}\epsilon$ — действительной части полной энергии системы двух атомов (см. рис. 5). Указанное состояние является стабильным, а расстояние между атомами соответствует экспериментально наблюдаемому.

Мнимая часть полной энергии $\text{Im}\epsilon$ обращается в нуль и при расстоянии между атомами около трех борновских радиусов (см. рис. 6). Действительная часть полной энергии $\text{Re}\epsilon$ при этом достигает достаточно больших значений (см. рис. 5). В принципе, и это долгоживущее возбуждение реализуемо.

Полученные нами данные позволяют предполагать, что если интересующий нас атом поместить в поле двух, трех или больше атомов, то может образоваться кластер, стабильный по энергии и с продолжительным временем жизни при примерно таких же расстояниях между атомами. Для проверки этого предположения была вычислена полная энергия трех атомов лития как функция 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, представленные на рис. 7, показывают, что действительная часть полной энергии качественно ведет себя так же, как и для двух атомов (см. рис. 5). Мнимая часть полной энергии

электронов, изображенная на рис. 8, обращается в нуль при таких же значениях расстояний между атомами, что и в системе Li_2 .

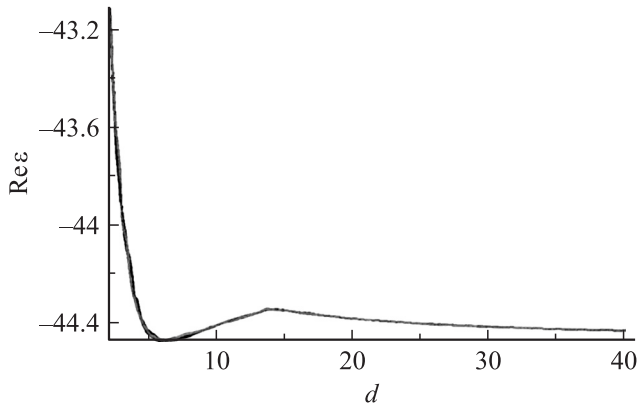


Рис. 7. Зависимость действительных частей полных энергий трех атомов лития от d . Здесь все кривые при $x = 0$ и $y = 0$, $2 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-6}$, $6 \cdot 10^{-6}$, $8 \cdot 10^{-6}$ практически совпадают.

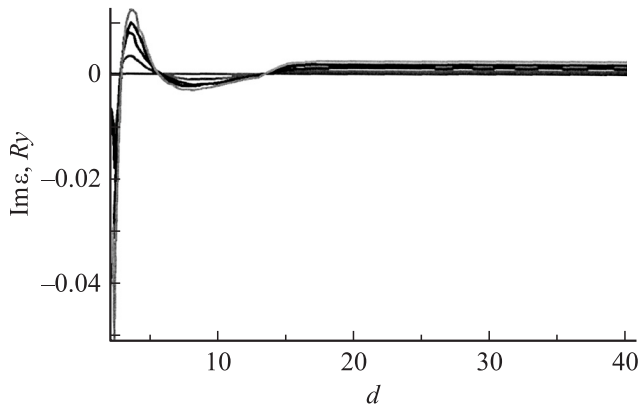


Рис. 8. Зависимость мнимых частей полных энергий трех атомов лития от d при $x = 0$ и $y = 0$, $2 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-6}$, $6 \cdot 10^{-6}$, $8 \cdot 10^{-6}$. Здесь кривая с большим отклонением от прямой $Im \epsilon = 0$ соответствует большему значению параметра y .

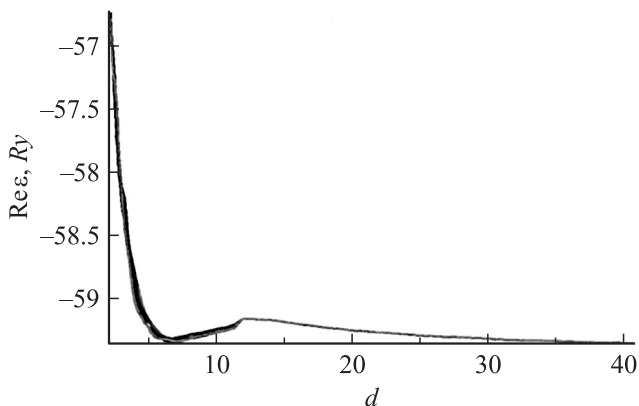


Рис. 9. Зависимость действительных частей полных энергий четырех атомов лития от d . Здесь все линии при $x = 0$ и $y = 0$, $2 \cdot 10^{-7}$, $4 \cdot 10^{-7}$, $6 \cdot 10^{-7}$, $8 \cdot 10^{-7}$ практически совпадают.

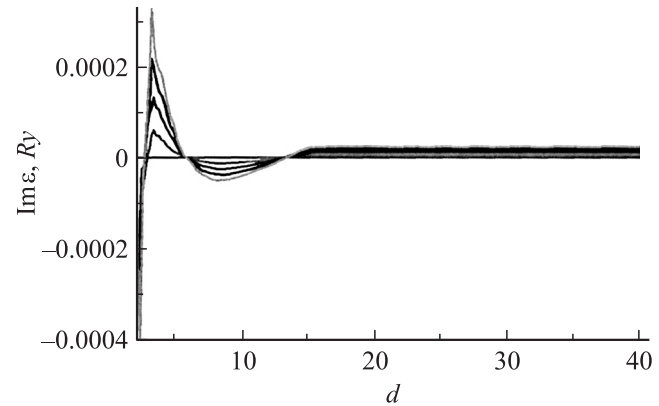


Рис. 10. Зависимость мнимых частей полных энергий трех атомов лития от d при $x = 0$ и $y = 0$, $2 \cdot 10^{-7}$, $4 \cdot 10^{-7}$, $6 \cdot 10^{-7}$, $8 \cdot 10^{-7}$. Здесь линия с большим отклонением от прямой $Im \epsilon = 0$ соответствует большему значению параметра y .

Для проверки обнаруженных закономерностей была вычислена полная энергия четырех атомов лития как функция 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, представленные на рис. 9 и 10, подтверждают наши предположения. Обнаруженные долгоживущие состояния в литии могут быть объяснены наличием сильных корреляций ферми-систем в полях внешних возмущений [6].

Заключение

Предложен метод количественного описания возбужденных состояний электронов многоатомных систем. Показано, что атом лития, помещенный в поле большой интенсивности, сравнимое с интенсивностью поля в самом атоме, может перейти в возбужденное состояние с полной энергией, меньшей энергии основного состояния, и пребывать в таком состоянии неограниченно долго. Обнаружены неограниченно долго живущие возбуждения в двух-, трех- и четырехатомных кластерах в полях реально достижимых значений интенсивности при расстояниях между атомами вблизи 3, 6 и 13 боровских радиусов. Состояния кластеров с расстояниями между атомами вблизи 6 боровских радиусов обладают наименьшими значениями $Re \epsilon$ — действительной части полной энергии. Они стабильны и при отсутствии внешних возмущений. Другие состояния кластеров с расстояниями между атомами вблизи 3 и 13 боровских радиусов также обладают неограниченно большим временем жизни, но только в условиях внешних воздействий.

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

Список литературы

- [1] *Слабко В.В., Хачатрян Г.Г., Александровский А.С.* // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84. Вып. 6. С. 360–364.
- [2] *Балькин В.И.* // УФН. 2007. Т. 177. № 7. С. 780–786.
- [3] *Янавичус А., Шучуров В.* // Литовский физический сборник. 1968. Т. 8. № 1–2. С. 47–51.
- [4] *Попов А.В.* // Опт. и спектр. 2002. Т. 93. С. 5.
- [5] *Huzinaga S.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42. N 4. P. 1293–1302.
- [6] *Шагинян В.Р., Амусья М.Я., Попов К.Г.* // УФН. Т. 177. № 6. С. 585–618.