

10. Структура металлических кластеров и фотопоглощение в них.

10.1. Модель желе.

Разработанные и описанные выше теоретические подходы применялись и к исследованию электронной структуры кластеров – образований, состоящих из N атомов или молекул вещества, причем число N меняется от единиц до десятков и нескольких тысяч. Среди кластеров простых веществ особое место занимают так называемые *металлические кластеры*. Пристальное внимание к этим объектам объясняется особенностями их электронной структуры, с одной стороны, а с другой - относительной простотой их получения для экспериментальных исследований [1,2]. Началом современного этапа исследований в области физики металлических кластеров можно считать открытие оболочечной электронной структуры у кластеров щелочных и редкоземельных металлов, которая во многом напоминает оболочечную структуру атомных ядер [3]. Эта особенность, как и многие другие необычные свойства кластеров, определялась поведением валентных электронов металла, которые покидают свои атомы, делокализуются и образуют зону проводимости.

Наиболее простая и распространенная модель металлических кластеров – модель “желе” [3], суть которой состоит в том, что кластер, содержащий N атомов, принято рассматривать как две квазинезависимые подсистемы: систему валентных электронов и систему положительных ионов остова. Обобществленные валентные электроны движутся в среднем поле, создаваемом всеми ионами кластера. В первом приближении можно не учитывать сложную ионную структуру остова кластера, заменив входящие в него положительные ионы усредненным фоном положительного заряда и считая распределение заряда $n(r)$ однородным и сферически-симметричным. В простейшем случае можно использовать потенциал, создаваемый равномерно заряженным шаром радиуса R , который зависит от расстояния до центра шара r следующим образом:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{N}{2R} \left(3 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right), & r \leq R \\ \frac{N}{r}, & r > R \end{cases} \quad (10.1)$$

Для одновалентных щелочных металлов число делокализованных электронов равно числу атомов в кластере N . Поэтому N определяет полный заряд шара, а радиус кластера R рассматривается как параметр теории и меняется в зависимости от числа

содержащихся в нем атомов N по закону $R = r_s N^{1/3}$, где r_s - среднее расстояние между атомами в объемном металле.

В рамках модели желе были проведены многочисленные расчеты электронной структуры металлических кластеров [2]. Учет взаимодействия между электронами в приближении ХФ был впервые проведен в [4] и несколько позднее в [5,6]. Эти расчеты позволили объяснить факт наибольшей устойчивости кластеров щелочных металлов с “магическими” числами атомов, при которых энергия связи кластера особо велика. Эти “магические” числа, равные $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, \dots$, соответствуют заполнению электронных оболочек в ХФ поле кластера:

$$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18} 2d^{10} 1h^{22} \dots,$$

где числа 1,2,...- обозначают радиальное квантовое число n_r , буквы s, p, d, f, g, h, \dots - соответствуют орбитальным квантовым числам $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$. Вычисления одноэлектронных волновых функций и энергий проводилось путем решения системы ХФ уравнений (3.1), в которых вместо кулоновского потенциала ядра подставлялся потенциал равномерно заряженного шара (10.1). На рис.10.1 представлены результаты расчетов полной энергии связи кластеров, приходящейся на один атом, в рамках приближения ХФ для электронной системы и модели желе для остова. На графике отчетливо видны минимумы в энергии связи, соответствующие кластерам с заполненными оболочками. Отметим, что использование более сложных видов параметрического потенциала вместо (10.1), например потенциала Вудса-Саксона, не приводило к новым качественным изменениям в энергиях связи и электронной плотности [5,6].

Для примера на рис.10.2 показана рассчитанная электронная плотность в кластере натрия Na_{20} . При этом радиус заряженного шара – кора кластера – выбран, исходя из объемной плотности твердого натрия, и равен $R \approx 9.2 \text{ a.u.}$

Меняя радиус кластера R в (10.1) (радиус положительно заряженного остова), можно получить зависимость полной энергии системы от размера кластера и найти наиболее устойчивое состояние. Оказалось, что наиболее устойчивое состояние соответствует ионной плотности, близкой или равной плотности ионов щелочных металлов в объемном материале. Однако, рассматривая зависимость полной энергии от радиуса R как потенциальное поле, в котором находится ионный остов, можно получить адиабатический спектр монополярных (размерных) колебаний кластера. Очевидно. Что эти колебательные моды могут возбуждаться при увеличении

температуры кластера. Эти вычисления были проделаны в работе [6], получены амплитуды монополярных колебаний и приведены оценки неопределенности кластерных размеров и положения одноэлектронных уровней при различных температурах.

В целом нужно отметить, что основные свойства металлических кластеров удовлетворительно описываются сферической моделью ионного остова, хотя форма многих из них может существенно отличаться от формы заряженного шара, особенно для кластеров с небольшим числом атомов.

10.2. Оптимизированная модель желе.

В ряде наших работ [7-9] была также предложена беспараметрическая модель – оптимизированная модель желе (ОМЖ), в которой распределение положительного заряда остова, как и обобществленных электронов, определялось, исходя из требования минимума полной энергии кластера. Для определения оптимального распределения плотности заряда кластерного остова использован вариационный метод. Минимум полной энергии кластера достигается при локальном равенстве потенциалов, создаваемых положительным и отрицательным зарядами. Численные расчеты электронной структуры выполнены для кластеров щелочных металлов в приближении Хартри-Фока.

В отличие от традиционной модели “желе” с заданным, на основе качественных соображений, распределением положительного заряда $\rho_{core}(\vec{r})$ идея ОМЖ основана на самосогласованном решении задачи многих тел для взаимодействующих между собой электронов и положительного фона при условии абсолютного минимума полной энергии E_{tot} кластера.

При этом необходимо совместно решить две задачи: расчет многоэлектронной волновой функции во внешнем поле, и расчет самого внешнего поля, создаваемого положительным зарядом с неизвестным заранее распределением $\rho_{core}(\vec{r})$, которое обеспечивает минимум полной энергии системы.

С помощью двойной вариационной процедуры в работах [7,8] получено условие абсолютного минимума полной энергии системы E_{tot} , при котором, как будет показано ниже, потенциалы положительного и отрицательного зарядов полностью компенсируют друг друга. При этом одинаковый, например, чисто кулоновский характер ион-ионного и ион-электронного взаимодействий в кластере приводит к

условию локальной электронной нейтральности в системе [7]. Это условие приводит к нелинейности как в уравнении Шредингера для многоэлектронной волновой функции, так и в системе уравнений Хартри-Фока при использовании одночастичного приближения для системы делокализованных электронов. Таким образом, электронные волновые функции и энергии и “оптимальная” функция распределения плотности положительного заряда $\rho_{core}(\vec{r})$ получаются в результате численного решения системы связанных нелинейных интегро-дифференциальных уравнений. Оказалось, что полная энергия кластера, и, следовательно, его стабильность, сильно зависят не только от учета нелокального межэлектронного взаимодействия и распределения положительного заряда, но и от характера взаимодействия между ионами остова и электронами, например, от наличия экранирования ион - электронного и ион - ионного кулоновского взаимодействия.

Полная энергия кластера, согласно модели “желе”, складывается из полной энергии делокализованных электронов E_{el} , движущихся во внешнем поле $U(\vec{r})$, и потенциальной энергии распределенного положительного заряда E_{core} . Последнюю, пренебрегая движением частиц остова, можно считать чисто электростатической [3,6] и записать через плотность распределения положительного заряда $\rho_{core}(\vec{r})$:

$$E_{core} = \frac{1}{2} \int \rho_{core}(\vec{r}) U(\vec{r}) d\vec{r} \quad (10.2)$$

(здесь и далее интегрирование производится по всему объему кластера).

Полная энергия электронной системы в основном состоянии равна

$$E_{el} = \langle \Psi^* | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle, \quad (10.3)$$

где Ψ - нормированная на единицу полная волновая функция электронной системы, удовлетворяющая принципу Паули, \hat{H}_{el} - гамильтониан системы электронов в поле $U(\vec{r})$:

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \left(-\frac{\Delta_i}{2} - U(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i \neq j} V_{el}(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad (10.4)$$

где V_{el-el} - потенциал межэлектронного взаимодействия (в общем случае не обязательно чисто кулоновский $V_{el}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1}$).

При определении условия минимума полной энергии кластера предположим, что потенциал взаимодействия $V(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ между двумя любыми точечными единичными

зарядами в системе зависит только от расстояния между ними, причем монотонно убывает при удалении зарядов и стремится к нулю на бесконечности:

$$V\left(\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|\right) \xrightarrow{|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty} 0. \quad (10.5)$$

Следует отметить, что данное предположение упрощает реальную картину, поскольку при этом пренебрегается возможными нелокальными эффектами при взаимодействии с участием электронов внутренних оболочек атомов кора.

В потенциале взаимодействия двух единичных точечных зарядов можно выделить чисто кулоновский множитель V_{Coul} и некоторую ограниченную функцию K (неотрицательную во всей области определения), учитывающую, в частности, эффект экранирования:

$$V\left(\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|\right) = \frac{K\left(\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|\right)}{\varepsilon\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|}, \quad (10.6)$$

здесь коэффициент ε играет роль диэлектрической проницаемости среды. Потенциал заряда с некоторой произвольной функцией распределения плотности $\rho(\vec{r})$ при условии, что потенциал взаимодействия точечных зарядов зависит только от относительного расстояния (10.6), запишем в обычном виде

$$U(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}') V(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = \int \rho(\vec{r}') V(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}'. \quad (10.7)$$

Условие минимума свободной энергии системы F в равновесном состоянии при нулевой температуре эквивалентно требованию минимума полной энергии E_{tot} , что для электронейтрального кластера сводится к определению условий стационарности функционала [6]

$$G\{\Psi, \Psi^*, \rho\} = E_{tot}\{\Psi, \Psi^*, \rho\} - \mu \langle \Psi^* | \Psi \rangle - \lambda \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (10.8)$$

относительно малых вариаций $\delta\Psi^*(\vec{r})$ и $\delta\rho(\vec{r})$, где μ и λ - произвольные множители Лагранжа. Последние два слагаемых связаны с нормировкой волновой функции и с сохранением полного заряда остова для электронейтральной системы [6]. Выражение (10.8) с учетом (10.2), (10.3) и (10.7) может быть переписано в виде

$$G\{\Psi, \rho\} = \langle \Psi^* | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') V_{ion-ion}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' - \mu \langle \Psi^* | \Psi \rangle - \lambda \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (10.9)$$

где $V_{ion-ion}(\vec{r}, \vec{r}') \equiv V_{ion-ion}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ - потенциал взаимодействия двух единичных точечных зарядов положительного кодра.

Таким образом, необходимо найти решение системы вариационных уравнений [7,8]:

$$\frac{\delta G(\Psi, \Psi^*, \rho)}{\delta \Psi^*} = 0 \quad (10.10a)$$

$$\frac{\delta G(\Psi, \Psi^*, \rho)}{\delta \rho} = 0 \quad (10.10b)$$

Первое из уравнений (10.10a) приводит к обычному уравнению Шредингера для полной волновой функции системы электронов $\Psi(x)$ в поле потенциала (10.7):

$$\hat{H}_{el} \Psi(X) = E_{el} \Psi(X), \quad (10.11)$$

где $X = \{x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N\}$, $x_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$ - совокупность координат и спинов всех N электронов, E_{el} - полная электронная энергия системы, идентичная множителю Лагранжа μ в (10.8) и (10.9), \hat{H}_{el} - гамильтониан (10.4), который с учетом (10.7) можно записать в виде:

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \left(-\frac{\Delta_i}{2} - \int \rho(\vec{r}') V(|\vec{r}_i - \vec{r}'|) d\vec{r}' \right) + \sum_{i,j} V_{el}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (10.12)$$

где $\rho(\vec{r}) \equiv \rho_{core}(\vec{r})$ - неизвестная *a priori* функция распределения плотности положительного заряда, $V(\vec{r}_i, \vec{r}') \equiv V_{ion-el}(|\vec{r}_i - \vec{r}'|)$ - потенциал взаимодействия i -го электрона с элементарным точечным зарядом положительного кодра.

Уравнение (10.10b) связывает электронную плотность и плотность заряда “желе” в состоянии абсолютного минимума полной энергии:

$$0 = \int d\vec{r}' \delta \rho(\vec{r}') \left(- \sum_i \int |\Psi(X)|^2 V_{ion-el}(|\vec{r}_i - \vec{r}'|) dX + \int \rho_{core}(\vec{r}) V_{ion-ion}(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r} \right), \quad (10.13)$$

что для произвольной вариации плотности положительного заряда выполняется при равенстве нулю выражения в скобках. С учетом (10.7) уравнение (10.13) можно переписать в виде

$$\int \delta \rho(\vec{r}') (U_{ion-el}(\vec{r}, \vec{r}') - U_{ion-ion}(\vec{r}, \vec{r}')) d\vec{r}' = 0, \quad (10.14)$$

где U_{ion-el} - электростатический потенциал, создаваемый суммарным электронным зарядом при взаимодействии с единичным зарядом остова в точке \vec{r} , $U_{ion-ion}$ - потенциал взаимодействия распределенного положительного заряда с самим собой.

Таким образом, основной вывод состоит в том, что “оптимальное” распределение заряда “желе” таково, что потенциалы положительного и полного электронного зарядов взаимно компенсируют друг друга - условие *локальной эквипотенциальности* системы в состоянии абсолютного минимума полной энергии: $U_{ion-el}(\vec{r}) = U_{ion-ion}(\vec{r})$. При этом распределение положительного заряда, соответствующее минимуму полной энергии системы, в общем случае, согласно (10.7) и (10.13) может быть определено путем решения обратной задачи относительно интересующей нас функции $\rho_{core}(\vec{r}')$:

$$\int \rho_{core}(\vec{r}') V_{ion-ion}(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}' = U_{ion-el}(\vec{r}), \quad (10.15)$$

где потенциал $U_{ion-el}(\vec{r}')$ определялся бы, в соответствии с (10.7), из распределения электронной плотности $|\Psi(X)|^2$, найденного в результате согласованного с (10.15) решения уравнения Шредингера:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \int \rho_{core}(\vec{r}') V_{ion-el}(|\vec{r}' - \vec{r}_i|) d\vec{r}' \right) \Psi(X) + \left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{el-el}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right) \Psi(X) = E_{el} \Psi(X) \quad (10.16)$$

Самосогласованность системы (10.15-10.16) приводит к нелинейности уравнения для полной волновой функции, причем даже в случае системы из одного электрона в поле положительного заряда. В этом отличие ОМЖ от традиционной модели “жесткого” остова с заданным распределением плотности заряда $\rho_{core}(\vec{r})$, когда уравнение (10.11) линейно относительно волновой функции $\Psi(X)$.

В случае одинаковых потенциалов взаимодействия элементарных точечных зарядов $V_{ion-el}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ и $V_{ion-ion}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ для нейтральных кластеров, т.е. когда заряд кора равен полному заряду делокализованных электронов, $\int \rho_{core}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, уравнение (10.13) приводит к условию *локальной электронейтральности* системы [8], т.е. “оптимальная” плотность положительного заряда равна полной электронной плотности в каждой точке объема кластера:

$$\rho_{core}(\vec{r}) = \sum_i \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\Psi(X)|^2 dX \quad (10.17)$$

Такое нелинейное динамическое взаимодействие электронов с частицами кластерного остова аналогично поляронным эффектам в твердом теле, где подобная ситуация возникает в системе с одним электроном. В рассматриваемом случае металлических кластеров мы имеем дело с многоэлектронной системой.

Рассмотрим многоэлектронную систему в приближении ХФ. При условии равенства потенциалов ион - электронного и межэлектронного взаимодействия (например, при наличии только чисто кулоновских сил в системе $V_{ion-el}(\vec{r}, \vec{r}') = V_{el-el}(\vec{r}, \vec{r}') = |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1}$) в случае “оптимального” распределения плотности “желе” хартриевские члены прямого кулоновского взаимодействия полностью компенсируются членами, описывающие взаимодействие с положительным зарядом, от которых остается только слагаемое, соответствующее “самодействию” электрона [7]. Тогда уравнения Хартри-Фока могут быть переписаны в виде:

$$-\frac{\Delta}{2} \varphi_i(x) - \sum_j \varphi_j(x) \int \varphi_j^*(x') \varphi_i(x') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dx' = E_i \varphi_i(x), \quad (10.18)$$

где сохраняется лишь только нелокальный обменный потенциал Фока [ср. с (3.1)]. Таким образом, получается система нелинейных интегро-дифференциальных уравнений для определения одночастичных волновых функций электронов, связанных нелокальным обменным взаимодействием, включая самодействие.

В рамках ОМЖ были проведены расчеты структуры кластеров при одинаковом виде потенциалов взаимодействия элементарных точечных зарядов, аналогичные проведенным по традиционной модели желе. Электронная подсистема рассматривалась в приближении ХФ.

Вычисления показали, что учет взаимодействия электронной системы с нескомпенсированным зарядом положительного остова в рамках ОМЖ модели приводит к существенным изменениям в электронной структуре кластера. В первую очередь это проявляется в перераспределении плотности зарядов в объеме кластера в результате “оптимизации”, приводящей к локальной электронной нейтральности системы. Таким образом, происходит формирование внутренней структуры желеобразного кора, в результате чего положительный заряд оказывается распределенным по объему неравномерно, образуя области минимумов и максимумов, соответствующих равновесным положениям ионов в решетке многоатомного кластера. При этом

неизбежно изменяются и другие физические параметры “оптимальной” системы по сравнению с данными расчетов, полученными на основе модели с равномерно-заряженным кором, в частности, происходит существенная перестройка электронных Хартри-Фоковских уровней [7], в особенности у кластеров с полностью заполненными электронными оболочками. На рис. 10.1 представлена зависимость полной энергии на один атом E_{tot}/N от числа атомов в кластере, рассчитанная в приближении Хартри-Фока в сравнении для двух моделей при условии рассмотрения только кулоновских сил (т.е. $K(r) \equiv 1$, $\epsilon = 1$) в сферически-симметричной системе. На графике отчетливо видны “магические” числа [1-3], соответствующие наиболее устойчивым конфигурациям кластеров с замкнутыми электронными оболочками, причем для некоторых N , например $N=40$ ($1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^4 2p^6$) и $N=68$ ($1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^4 2p^6 1g^{18} 2d^{10}$), минимумы полной энергии значительно более ярко выражены. Разность полных энергий кластеров с ОМЖ остовом и с равномерным распределением фона в приближении равномерно заряженного шара (модель МЖ) $(E_{tot}^{OMЖ}(N) - E_{tot}^{МЖ}(N))/N$ в случае чисто кулоновского межчастичного взаимодействия остается приблизительно постоянной и составляет около 0.1 eV/atom . На рис. 10.2 приведено распределение ОМЖ плотности для кластера с $N = 20$.

Зависимость среднего радиуса $\langle r \rangle = \sum_i \langle \varphi_i^* | \vec{r} | \varphi \rangle$ от числа атомов N [7] также существенно меняется при переходе от МЖ к ОМЖ модели. Если радиус кластера по стандартной модели желе увеличивается монотонно с числом атомов в кластере как $\sim N^{1/3}$ (пунктирная кривая на рис. 10.3), то в оптимизированной модели наблюдаются особенности при заполнении электронных оболочек (сплошная кривая): появляются точки локальных минимумов при $N = 8, 20, 40, 58, 92 \dots$. Таким образом, кластеры с замкнутыми электронными оболочками, сферическая симметрия которых подтверждена экспериментально и согласуется с расчетами в рамках сфероидальной модели ядра, в результате модуляции положительного желе электронной плотностью образуют более компактную систему. В целом размер кластеров в рамках ОМЖ модели несколько больше, чем в обычной “желе” модели, т.е. они представляют более рыхлую структуру с меньшей полной энергией. При этом происходит усиление “оболочечного эффекта” по сравнению с МЖ моделью из-за перераспределения положительного заряда остова, который также приобретает оболочечную структуру,

что проявляется в появлении “магических чисел” в зависимости $\langle r \rangle$ как функции числа атомов N .

Отметим также, что обнаружено сильное влияние эффекта экранирования межчастичного взаимодействия на устойчивость системы и существенная зависимость электронной структуры от распределения положительного фона [8-10].

В качестве потенциала взаимодействия точечных зарядов (10.6) при проведении численных расчетов был взят экранированный кулоновский потенциал, т.е. множитель в числителе выбирался равным $K(r) = \exp(-\alpha r)$, и тогда имеем:

$$V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \equiv V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \frac{\exp(-\alpha r)}{\epsilon r} = \frac{\exp(-r/D)}{\epsilon r}. \quad (10.19)$$

где $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, $D = \alpha^{-1}$ - радиус экранирования. При этом в процессе решения параметры потенциалов ион - электронного и ион - ионного взаимодействий принимались одинаковыми: $\epsilon_{ion-ion} = \epsilon_{ion-el}$ и $\alpha_{ion-ion} = \alpha_{ion-el}$, что, согласно (10.13), приводит к условию локальной электронейтральности в “оптимальной” системе. Межэлектронное взаимодействие предполагалось чисто кулоновским, т.е. $\epsilon_{el-el} = 1$, $K_{el-el}(x) \equiv 1$, поскольку в первом приближении экранирующим влиянием внутренних электронных оболочек атомов кора на взаимодействие делокализованных валентных электронов можно пренебречь.

В результате исследования физических характеристик кластеров с различным числом атомов выяснилось, что многоэлектронная система очень чувствительна к малейшим изменениям в характере сил межчастичного взаимодействия. Так, эффект экранирования кулоновского взаимодействия электронов с положительным зарядом и, в особенности, учет отличной от единицы диэлектрической постоянной ϵ потенциала (10.19) приводят к заметному подавлению электронной плотности в центре и увеличению среднего радиуса системы. Причина этого состоит в увеличении роли неэкранированного кулоновского расталкивания между электронами, однако, зависимость от параметров экранирования оказывается очень острой. Это сказывается также на устойчивости кластерной системы и на величинах других параметров.

Зависимость одноэлектронных и полной энергий системы от параметра экранирования $\alpha^{-1} = D$ (см рис. 10.4) потенциала межчастичного взаимодействия носит линейный характер для обеих моделей и практически для всех значений диэлектрической константы ϵ . Оказалось, что стабильность системы очень сильно

зависит как от параметра экранирования, так и от диэлектрической константы потенциала межчастичного взаимодействия. Так, даже “оптимизированный” кластер становится неустойчивым (т.е. полная энергия меняет знак) при радиусе экранирования $D \approx 75 \text{ ат.ед.}$, что на порядок превосходит средний радиус электронной системы $\langle r \rangle = 6.5 \text{ ат.ед.}$, причем “критическое” значение параметра экранирования быстро уменьшается с ростом ϵ [8-10].

Линейная зависимость полной и одночастичных энергий от параметра экранирования можно объяснить, заменив в (10.19) экспоненциальный множитель: $K(r) = \exp(-\alpha r) \approx 1 - \alpha r$. Таким образом, в первом приближении потенциальная энергия положительного остова (10.2) равна:

$$E_{core}(\alpha) = \frac{1}{4\epsilon} \int_0^\infty \frac{\sigma_{core}(r)}{r} \int_0^\infty \frac{\sigma_{core}(r')}{r'} \int_{|r-r'|}^{r+r'} K(\xi) d\xi dr' dr \approx \approx E_{core}(0) - \alpha \frac{N^2}{\epsilon} \quad (10.20)$$

где $\sigma_{core}(r) = 4\pi r^2 \rho_{core}(r)$ - радиальная плотность положительного заряда, $E_{core}(0)$ - энергия кора с чисто кулоновским взаимодействием ($\alpha=0$).

Аналогично полная энергия электронной системы E_{el} (10.18) может быть записана в виде

$$E_{el}(\alpha) \approx E_{el}(0) + 2\alpha \frac{N^2}{\epsilon} \quad (10.21)$$

и полная энергия кластера $E_{tot} = E_{core} + E_{el}$ в результате сложения (10.20) и (10.21) равна:

$$E_{tot}(\alpha) \approx E_{tot}(0) + \alpha \frac{N^2}{\epsilon} \quad (10.22)$$

При этом в случае “оптимального” распределения в результате условия локальной электронейтральности нелинейности в функциях $E_{core}(\alpha)$ и $E_{el}(\alpha)$, являющиеся следствием перераспределения плотности зарядов в объеме системы, взаимно компенсируют друг друга, и поэтому зависимости $E_{tot}(\alpha)$ для обеих моделей приобретают линейный характер.

Различия в поведении многоэлектронных систем с однородным и “оптимальным” распределением положительного заряда при изменении сил межчастичного взаимодействия проявляются в зависимости полной энергии от диэлектрической проницаемости ϵ (рис.10.5). Более адаптивная ОМЖ система сохраняет устойчивость в

значительно большем диапазоне изменения ϵ , и соответствующая ей зависимость $E_{tot}(\epsilon)$, в отличие от МЖ модели, приобретает нелинейный характер.

Отдельную вычислительную задачу, сравнительно более сложную по решению, представляет собой учет экранирования взаимодействия между делокализованными электронами [8]. Оценка, аналогичная выполненным выше, показывает, что учет экранирования в системе электронов, при сохранении линейного характера зависимости $E_{tot}(\alpha)$, делает систему более устойчивой по отношению к изменению параметра экранирования по сравнению со случаем чисто кулоновского межэлектронного взаимодействия. При этом увеличивается “критическое” значения α , при котором полная энергия кластера обращается в ноль. Отметим также, что возрастание стабильности системы в результате экранирования кулоновского отталкивания между делокализованными электронами, как и следовало ожидать, проявляется сильнее в кластерах с большим числом атомов N .

10.3. Фотопоглощение металлическими кластерами.

Делокализованные электроны в металлическом кластере определяют не только его структуру, но и характер поведения кластера в процессах взаимодействия с внешними полями. Наиболее интересными особенностями, вызывающими в последнее время повышенный интерес экспериментаторов и теоретиков, являются сильные коллективные эффекты в электронной системе, определяющие реакцию кластера на внешнее возмущение. В частности, в сечении фотопоглощения кластерами, как и тяжелыми атомами (см. п. 4.2), наблюдаются гигантские резонансы, соответствующие собственным плазменным колебаниям электронной системы. Эти резонансы связаны с возбуждением коллективных колебаний электронной системы, аналогичных плазменным колебаниям электронного газа в плазме и в макроскопических металлических телах [11]. Появление аналогичных возбуждений для микрообъектов не является очевидным, поскольку плазменные колебания отсутствуют для отдельных атомов металлов. Очевидно, что появление подобных резонансов в микроскопических кластерах говорит о сильном взаимодействии между обобществленными электронами, что было в дальнейшем подтверждено конкретными теоретическими расчетами оптического отклика металлических кластеров [1,10].

Частота плазменных колебаний, для проводящей сферы называемой “частотой Ми”, связана с плотностью электронов n . Напомним, что если металлическую частицу

поместить в статическое электрическое поле, то происходит смещение электронной плотности относительно положительных ионов. Причем наведенный дипольный момент частицы \vec{p} пропорционален электрическому полю \vec{E} (при относительно слабых напряженностях поля):

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (10.23)$$

где коэффициент α - статическая поляризуемость. Она имеет размерность объема и для проводящей сферы радиуса R просто равна

$$\alpha = R^3 \quad (10.24)$$

Если поместить такую сферу в переменное электромагнитное поле частоты ω , то электронная плотность начнет колебаться относительно положительного заряда с частотой вынуждающей силы. При совпадении частоты внешнего поля и собственных коллективных колебаний системы получаем резкое усиление колебаний (резонансный отклик) и, как следствие, усиление поглощения падающей энергии поля. Эти собственные колебания электронной системы носят название *плазменных* (их возбуждение иногда называют плазмоном), их частота (частота Ми) связана с плотностью электронов n и в рамках классической физики для проводящей сферы определяется уравнением:

$$\Omega = \sqrt{4\pi n / 3} \quad (10.25)$$

Плазменные колебания - это чисто многоэлектронный эффект, который в одночастичных приближениях естественно не проявляется. Квантовомеханические расчеты оптического отклика металлических кластеров в рамках одночастичных представлений показывают, что основной вклад в сечение фотопоглощения дает дискретный спектр, который представляет собой набор линий поглощения различной интенсивности. При этом никакого следа плазменных коллективных возбуждений эти расчеты не обнаруживают. Только учет корреляционного динамического взаимодействия между делокализованными электронами приводит к появлению нового возбуждения, которое вбирает в себя основную интенсивность спектра поглощения и проявляется в виде гигантского дипольного резонанса. Так, обычно его вклад составляет от 60 до 90 процентов полной суммы сил осцилляторов для кластеров различного размера. На рис. 10.6 показано распределение сил осцилляторов для кластера Na_8 , полученное в рамках модели желе и в приближениях ХФ и ПСФО для электронной системы. Там же представлены экспериментальные данные, полученные в произвольных единицах [1].

Итак, мы имеем дело с коллективным возбуждением электронов и, хотя по своей физической природе оно аналогично плазменным колебаниям электронного газа в металлах, плазмон в микроскопических кластерах, однако, возбуждается при частотах, отличных от тех, которые предсказываются классической теорией Ми. Более того, в кластерах плазмон часто представляет собой набор различных мод колебаний, т.е. имеет более сложную структуру, чем в макроскопических образцах. В этом случае говорят о расщеплении плазменного резонанса, которое может происходить в силу двух причин. Одна практически чисто классическая и связана с несферичностью кластеров, что приводит к различным частотам колебаний в зависимости от ориентации кластера. Эта причина ответственна за расщепление резонанса в основном в кластерах с незамкнутыми оболочками, которые имеют существенные отклонения от сферической формы.

Другая причина - квантовомеханическая и заключается во взаимодействии коллективного уровня возбуждения с одночастичными дискретными уровнями энергии. Это приводит к тому, что даже для сферически симметричных кластеров гигантский резонанс приобретает достаточно сложную форму.

Расчеты фотопоглощения металлическими кластерами в рамках ПСФО позволили не только описать эти резонансы, но и объяснить их расщепление, наблюдаемое на эксперименте. На рис.10.7 показано поведение сечения фотопоглощения для кластера Na_{20} [8,10], экспериментальные данные взяты из работы [1]. Теоретическое сечение получено уширением силы осциллятора, рассчитанной в ПСФО, а данные эксперимента нормированы на полную силу осциллятора. Отметим, что для кластеров больших размеров плазменный резонанс распадается на большее количество перекрывающихся пиков и приобретает большую ширину.

Исследования положительных и отрицательных ионов металлических кластеров показывают, как изменяются эти свойства в зависимости от зарядового состояния вещества. В частности, энергия возбуждения и интенсивность плазменных колебаний электронной системы весьма чувствительна к заряду кластера. Высокая поляризуемость нейтральных металлических кластеров приводит к образованию их отрицательных ионов. При этом в отрицательных ионах кластеров энергия возбуждения плазмона сдвигается в область сплошного спектра (рис. 10.8). Например, вычисления в рамках ПСФО и метода уравнения Дайсона (см подробнее Главу 7) показали, что сильный дипольный переход $1p \rightarrow 2s$ для нейтрального металлического кластера Na_8 сдвигается в область сплошного спектра для иона Na_7^- и проявляется в

виде острого автоотрывного резонанса (рис. 10.8). Однако основной вклад в сечение фотоотрыва происходит от $1p \rightarrow \varepsilon d$ перехода, дающего широкий и мощный максимум. Последний в 10 раз выше, чем соответствующий максимум в сплошном спектре нейтрального Na_8 , и в 100 раз выше, чем тот же переход в положительном ионе Na_9^+ .

В заключение этого параграфа отметим, что помимо исследования спектров фотопоглощения, описанный выше метод уравнения Дайсона успешно использовался для описания упругого рассеяния электронов на металлических кластерах и фуллеренах (молекулах C_{60}) [2,12,13].

Литература к гл. 10.

1. *De Heer W.A.* Rev. Mod. Phys. 1993. V. 65. P. 611-620.
2. *Brack M.* Rev. Mod. Phys. 1993 V. 65. P. 677-690.
3. *Ekardt W.* Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 1558-1570.
4. *Guet C., Johnson W.R.* Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 11283-11290.
5. *Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А., Жижин М.Л.* Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 58. С. 649-655.
6. *Kharchenko V.A., Ivanov V.K., Ipatov A.N., Zhizhin M.L.* Phys.Rev.A. 1994. V. 50, N 2. P. 1459-1464.
7. *Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А., Жижин М.Л.* Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. С. 345-351.
8. *Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А.* ЖЭТФ. 1996. Т. 109, №3. С. 902-915; Известия РАН, сер. физ. 1996. Т. 60, №9. С. 43-48.
9. *Иванов В.К., Ипатов А.Н.* Изв. РАН, сер. физ. 1997. Т. 61, № 7. С. 1795-1807.
10. Correlations in clusters and related systems. Ed. J.-P. Connerade / *Ivanov V.K., Ipatov A.N.* Singapore: World Scientific, 1996, P. 141-167.
11. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986, 366 с.
12. *Ipatov A.N., Ivanov V.K., Agap'ev B.D., Ekardt W.* J. Phys. B: At. Mol Opt. Phys. 1998. V. 31. P. 925-934.
13. *Ipatov A.N., Ivanov V.K., Pacheco J.M., Ekardt W.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1998. V. 31. P. L511-517.