

АГРЕГАЦИЯ КЛАСТЕРОВ ГЕЛИЯ

Попов В. В. e-mail: popov_v_v@list.ru

Алтайский государственный технический университет, г. Барнаул

Аннотация. Предложен метод расчета спектральных характеристик возбужденных состояний в кластерах. Возбуждения описаны в рамках метода функционала электронной плотности с учетом ширины энергетических уровней. Задача на собственные значения эффективного одночастичного уравнения Кона-Шема с обменно-корреляционными потенциалами различного вида решалась методом Рутана в базисе гауссовых функций. В качестве объекта исследований выбраны кластеры гелия. Показано, что в полях возбуждений большой интенсивности возможно образование эксимеров гелия.

Ключевые слова: кластер, возбужденное состояние, электронная структура, время жизни.

Введение

Целенаправленное создание наноструктурных материалов в режиме "самосборки" требует очень глубокого и достаточно полного представления 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 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, проходящих при переходе из одного промежуточного состояния в другое, может быть достигнуто, на наш взгляд, лишь на основе такой *ab initio* 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 величины гораздо легче вычислить, чем измерить. С их помощью 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 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 электронным строением. Знание электронного строения позволяет не только объяснять обнаруженное поведение вещества, но и предсказывать, создавать материалы с заранее заданными свойствами. 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.

В работе предложен метод расчета спектральных характеристик возбужденных состояний. Возбуждения описаны в рамках метода функционала электронной плотности с учетом ширины энергетических уровней. В качестве объекта исследования выбраны атомы гелия, поскольку интерпретация экспериментальных данных именно для них должна быть простой и однозначной, в отличие, например, от интерпретации экспериментальных данных для атомов щелочных металлов из-за наличия у них сверхтонкой структуры в основном состоянии. Гелий считается химически не активным, поэтому часто используется в качестве

буферного газа. В гелий-неоновых лазерах он служит резервуаром возбуждений, резонансным образом передаваемых от гелия к неону.

Метод расчета

Для описания физико-химических свойств молекул, кластеров и твёрдых тел часто используется метод функционала электронной плотности [3,4]. Мощным обоснованием этого метода служит теорема Хоэнберга и Кона [3], которая утверждает, что E - полная энергия многоэлектронной системы является функционалом электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ - фундаментальной переменной, характеризующей поведение рассматриваемой системы. В основном состоянии функционал $E=E(\rho)$ достигает минимума на множестве всех плотностей $\rho(\mathbf{r})$ при условии, что число частиц в системе равно

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1)$$

Опираясь на метод множителей Лагранжа можно получить следующее уравнение Шредингера

$$\mathbf{H}\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}), \quad (2)$$

определяющее волновые функции $\psi(\mathbf{r})$ и уровни энергии ε . Электронная плотность в (1) представляет собой сумму по занятым одноэлектронным состояниям

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3)$$

Определить вид \mathbf{H} - оператора энергии в (2) не представляет труда

$$\mathbf{H} = \frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (4)$$

если явная зависимость $E=E(\rho)$ известна. В этом случае можно считать известной и зависимость $\mathbf{H}=\mathbf{H}(\rho)$. Уравнения (2) являются основой современных расчетов энергетической структуры электронов в основном состоянии.

Рассмотрим сначала стандартное решение спектральной задачи (2) для многоэлектронного атома в основном состоянии с оператором энергии, представимом в виде суммы операторов кинетической и потенциальной энергии:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Аппроксимация центрального поля позволяет разделить радиальные переменные и угловые, а собственные функции оператора энергии искать в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (6)$$

– произведения радиальной функции $R(r)$ на угловую функцию $Y(\theta, \varphi)$, причём

$$-\Delta Y = l(l+1)Y, \quad -i \frac{\partial Y}{\partial \varphi} = mY. \quad (7)$$

Здесь Δ – сферический оператор Лапласа. Если потребовать, чтобы решения уравнений (7) 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 мы приходим к проблеме собственных значений, допускающей решения уравнений (7) только при целых значениях $l=0, 1, 2, \dots$ и $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

Перейдём к рассмотрению возбуждённых состояний атома, находящегося в равновесном поле. При этом прочие частицы, окружающие интересующий нас атом, включим в понятие термостата. Такие возбуждения, способные спонтанно распасться за конечное время τ , и, согласно соотношению неопределённости, обладают 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 $\exp(-\Gamma t/\hbar)$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp \left\{ -i \left(E - \frac{i\Gamma}{2} \right) \frac{t}{\hbar} \right\}. \quad (8)$$

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 (8), удобно искать в виде (6). Более того, пусть угловая функция $Y(\theta, \varphi)$ удовлетворяет тем же уравнениям (7), 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:

$$\left(\mathbf{H} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{u + iv}{r^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Здесь $u = x(x + 2l + 1) - y^2$, $v = y(2x + 2l + 1)$. Заметим, что при $y \neq 0$ задача (9) является существенно неэрмитовой с комплексными значениями энергий $\varepsilon = E - i\Gamma/2$. Перебирая все возможные значения $|x| < 0.5$ и $|y| < 0.5$ в процессе поиска самосогласованных решений уравнений (9) можно проследить по минимуму полной энергии возбуждённого атома за его спектральными характеристиками.

Рассмотрим один из методов практической реализации итерационной процедуры решения (9), предложенный Рутаном. Он позволяет свести задачу отыскания $\psi(\mathbf{r})$ и ε к алгебраической проблеме собственных значений

$$\mathbf{FC} = \varepsilon \mathbf{SC} \quad (10)$$

с матричными элементами

$$F_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(\mathbf{H} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{u + iv}{r^2} \right) \varphi_j(\mathbf{r}) d^3r \quad (11)$$

в базисе функций $\varphi_j(\mathbf{r})$. Система функций $\{\varphi_j(\mathbf{r})\}$ должна быть выбрана такой, чтобы конечное число членов ряда

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{jk} C_{ij} (\mathbf{S}^{-1/2})_{jk} \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (12)$$

давало хорошее приближение для $\psi_i(\mathbf{r})$. Если базисные функции не ортонормированы, то матрица интегралов перекрывания \mathbf{S} в уравнении (10) с элементами вида

$$S_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d^3r \quad (13)$$

не является единичной.

В качестве $\varphi_j(\mathbf{r})$ выберем функции гауссова типа [5,6]. Функции гауссова типа s -симметрии представим в виде:

$$\varphi_j(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha_j}{\pi} \right)^{3/4} \exp \left(-\alpha_j |\mathbf{r} - \mathbf{a}_j|^2 \right), \quad (14)$$

где \mathbf{a}_j – вектор, указывающий положение атома относительно выбранной системы координат. Важно, что функции p -, d -, f -, ... симметрии легко получить через функции s -симметрии (14) дифференцированием по компонентам вектора \mathbf{a}_j . 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.

Для состояний s -симметрии представим в следующем виде матричный элемент интегралов перекрывания:

$$S_{12} \equiv \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})d^3r = \left(\frac{2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}}{\alpha_1 + \alpha_2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}|\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|^2\right), \quad (15)$$

матричный элемент оператора кинетической энергии:

$$K_{12} \equiv \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\varphi_2(\mathbf{r})d^3r = S_{12}\frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}\left(6 - \frac{4\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}|\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|^2\right), \quad (16)$$

матричный элемент электрон-ядерного взаимодействия:

$$\begin{aligned} N_{12} &\equiv -e^2 \sum_i Z_i \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})\frac{d^3r}{|\mathbf{r} - \mathbf{a}_i|} = \\ &= -e^2 \left(\frac{2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}}{\alpha_1 + \alpha_2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}|\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|^2\right) \sum_i Z_i \frac{\text{erf}(R_i\sqrt{\alpha_1 + \alpha_2})}{R_i}. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь $\text{erf}(x)$ – функция ошибок аргумента x и

$$\mathbf{R}_i \equiv \frac{\alpha_1\mathbf{a}_1 + \alpha_2\mathbf{a}_2}{\alpha_1 + \alpha_2} - \mathbf{a}_i. \quad (18)$$

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

$$E_{1234} \equiv e^2 \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})\varphi_3^*(\mathbf{r}')\varphi_4(\mathbf{r}')\frac{d^3r'd^3r}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = e^2 S_{12} S_{34} \frac{\text{erf}(R\sqrt{\beta})}{R}, \quad (19)$$

где

$$\mathbf{R} \equiv \frac{\alpha_1\mathbf{a}_1 + \alpha_2\mathbf{a}_2}{\alpha_1 + \alpha_2} - \frac{\alpha_3\mathbf{a}_3 + \alpha_4\mathbf{a}_4}{\alpha_3 + \alpha_4}, \quad (20)$$

$$\beta \equiv \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)(\alpha_3 + \alpha_4)}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4}. \quad (21)$$

Матрицу обменно-корреляционного взаимодействия \mathbf{X} вычислим следуя работе [7] по формуле:

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{A} V_{ex}(\lambda) \mathbf{A} \mathbf{S}^{1/2}. \quad (22)$$

Здесь \mathbf{A} и λ – решение обобщенной алгебраической проблемы на собственные значения:

$$\mathbf{P}\mathbf{A} = \lambda\mathbf{S}\mathbf{A} \quad (23)$$

с матрицей \mathbf{S} интегралов перекрывания (15) и матрицей \mathbf{P} с матричными элементами от плотности распределения электронов $\rho(\mathbf{r})$:

$$P_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})d^3r. \quad (24)$$

Зависимость $V_{ex}(\lambda)$ в (22) такая же, что и для обменно-корреляционного потенциала $V_{ex}(\rho)$ – функционала $\rho(\mathbf{r})$. В дальнейшем будем использовать аналитическую форму $V_{ex}(\rho)$ из работ [8-10].

Матричный элемент квадрата момента импульса представим в виде:

$$\begin{aligned} M_{12} &= \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\varphi_2(\mathbf{r})d^3r = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{\alpha}\left(\frac{2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}}{\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\alpha_1a_1^2 - \alpha_2a_2^2\right)\frac{\text{erf}(i\sqrt{\alpha}a)}{ia}. \end{aligned} \quad (25)$$

Здесь

$$\mathbf{a} = \frac{\alpha_1\mathbf{a}_1 + \alpha_2\mathbf{a}_2}{\alpha}, \quad \alpha = \alpha_1 + \alpha_2. \quad (26)$$

Заметим, что использование матричных элементов (25) возможно, если многоэлектронная задача обладает центральной симметрией при $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = \mathbf{0}$. В случае многоцентровой задачи, например для кластера, матричные элементы квадрата момента импульса можно вычислить по формуле:

$$L_{12} = \sum_{ijn} (\mathbf{S}^{1/2})_{ln} \sum_k B_{nk}^+ \Lambda'_k B_{ki} (\mathbf{S}^{-1/2})_{ij} M_{j1}. \quad (27)$$

В (27) B_{ki} имеют смысл элементов собственных векторов сферического оператора Лапласа. Матричные элементы сферического оператора Лапласа, вычисленные на функциях s -симметрии (14), представим через проекции векторов \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 на оси декартовой системы координат:

$$\Lambda_{12} = \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \Delta \varphi_2(\mathbf{r}) d^3r = -4S_{12} \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right) (a_{1x} a_{2x} + a_{1y} a_{2y} + a_{1z} a_{2z}) + \\ + 4S_{12} \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^2 \left(|a_{1x} a_{2y} - a_{2x} a_{1y}|^2 + |a_{1x} a_{2z} - a_{2x} a_{1z}|^2 + |a_{1y} a_{2z} - a_{2y} a_{1z}|^2 \right). \quad (28)$$

Λ'_k – изменение k -го собственного значения сферического оператора Лапласа в (28) запишем через Λ_k – k -ое собственное значение этого оператора:

$$\Lambda'_k = (l_k + x + iy)(l_k + x + iy + 1) - \Lambda_k, \quad l_k = \sqrt{0.25 + \Lambda_k} - 0.5. \quad (29)$$

Выражение для полной энергии представим через выше определенные матричные элементы:

$$\mathcal{E}_T = \sum_{n,m} (K_{nm} + N_{nm} + F_{nm}) U_{nm} + \mathcal{E}_C. \quad (30)$$

Здесь

$$\mathcal{E}_C = \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{a}_I - \mathbf{a}_J|} \quad (31)$$

– потенциальная энергия кулоновского взаимодействия ядер. Z_I – порядковый номер элемента таблицы Д.И. Менделеева. Матричные элементы в (30)

$$U_{nm} = \sum_k^{occ} \sum_{i,j} C_{ki}^+ C_{kj} \left(\mathbf{S}^{-1/2} \right)_{in} \left(\mathbf{S}^{-1/2} \right)_{jm}, \quad (32)$$

$$F_{nm} = K_{nm} + N_{nm} + X_{nm} + L_{nm} + \sum_{i,j} E_{nmij} U_{ij} \quad (33)$$

необходимы и для самосогласованного поиска решений алгебраической проблемы на собственные значения в форме (10).

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

Задачу (9) мы решали численно в базисе функций гауссового типа, используя девять функций в разложении по $l=0$, и шесть функций – в разложении по $l=1$. Оценки показали, что базис такой длины вполне пригоден при решении уравнений (9) методом Рутана для атома гелия, если $|x| < 0.02$ и $|y| < 0.2$.

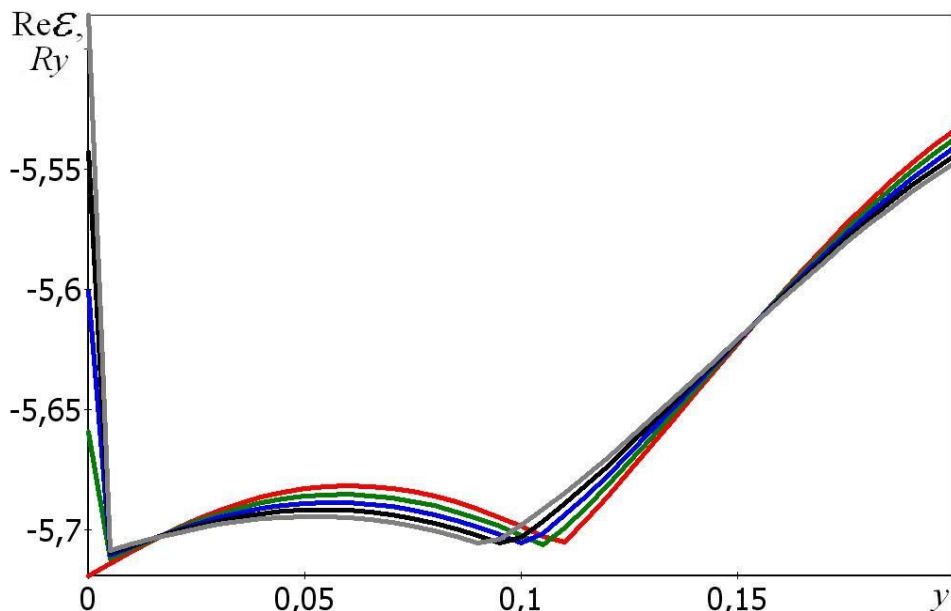


Рис.1. График зависимости $\text{Re } \mathcal{E}$ – действительной части полной энергии атома гелия от параметра y для пяти значений параметра $x=0, 0,005, 0,010, 0,015, 0,020$.

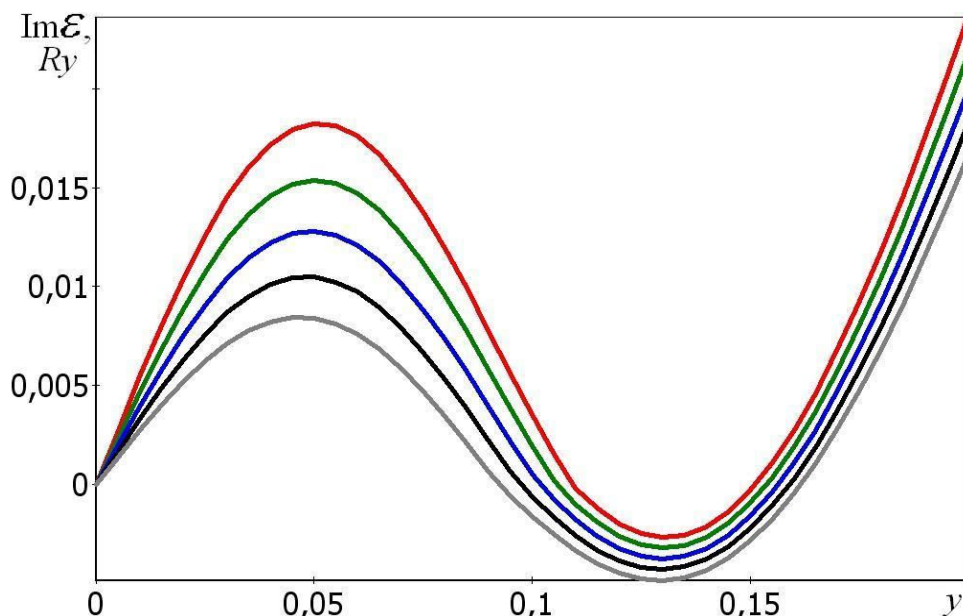


Рис.2. График зависимости $\text{Im } \mathcal{E}$ – мнимой части полной энергии атома гелия от параметра y для пяти значений параметра $x=0, 0,005, 0,010, 0,015, 0,020$. Здесь, чем ниже расположена кривая, тем большему значению параметра x она соответствует.

Результаты самосогласованных вычислений показывают, что $\text{Re } \mathcal{E}$ – действительная часть полной энергии возбужденного атома всюду выше энергии его основного состояния при $x=0, y=0$ (см. рис.1). $\text{Im } \mathcal{E}$ – мнимая часть полной энергии атома как функция параметра y для пяти значений параметра $x=0, 0,005, 0,010, 0,015, 0,020$ изображена на рис.2. Заметим, что модуль этой величины есть вероятность распада возбуждения в единицу времени. Наиболее интересными здесь являются неограниченно долго живущие состояния с $\text{Im } \mathcal{E}=0$. Кроме основного состояния при $x=0, y=0$, к таковым относятся возбужденные состояния вблизи $y=0,1$ и $y=0,15$ (см. рис.2). Примечательно, что и мнимая часть спектральных линий одноэлектронных состояний 1s-симметрии обращается в нуль при этих же значениях параметров x и y . Действительная часть этих же спектральных линий незначительно убывает с ростом параметра y . Следовательно, можно утверждать, что в гелии, в принципе, возможно существование неограниченно долго живущих возбуждений. Однако в изолированном атоме создать возбуждения столь больших интенсивностей, соответствующие значениям $y=0,1$ и

$y=0.15$, скорее всего, практически нереально. Практически используемые поля предполагают изменение параметра y до тысячных, в крайнем случае, до сотых долей единицы.

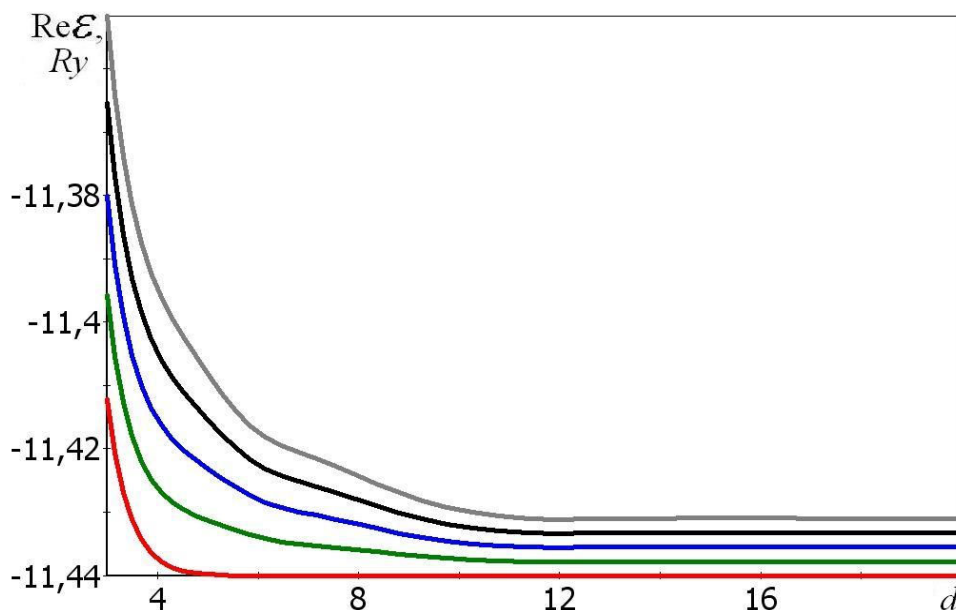


Рис.3. График зависимости $\text{Re } \mathcal{E}$ – действительной части полной энергии двух атомов гелия от d – расстояния (в боровских радиусах) между этими атомами при $x=0$ и пяти значениях параметра $y=0, 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0004$. Здесь, чем выше расположена кривая, тем большему значению параметра y она соответствует.

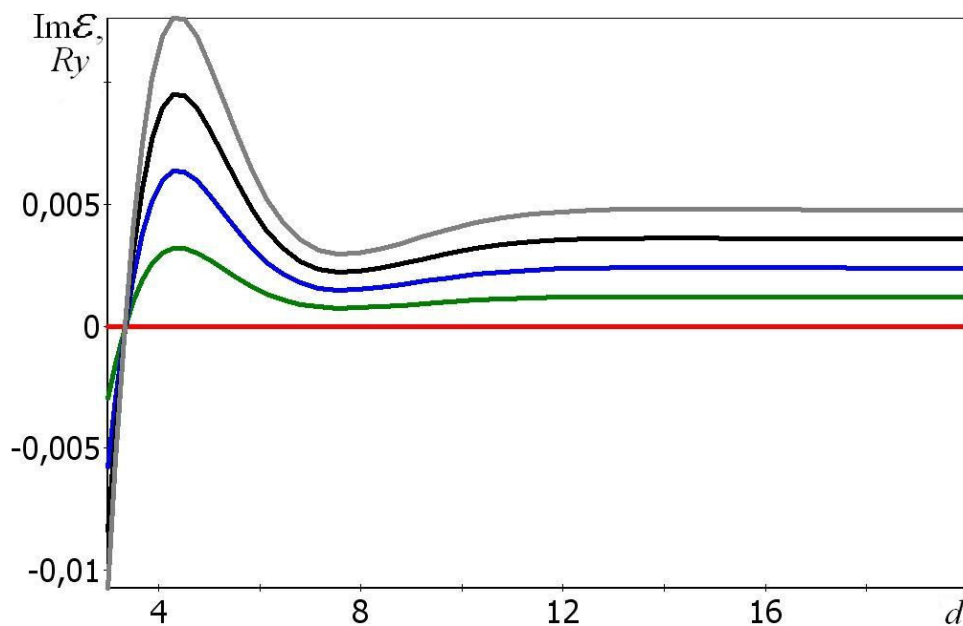


Рис.4. График зависимости $\text{Im } \mathcal{E}$ – мнимой части полной энергии двух атомов гелия от d – расстояния (в боровских радиусах) между этими атомами при $x=0$ и пяти значениях параметра $y=0, 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0004$. Здесь, чем дальше от оси $\text{Im } \mathcal{E} = 0$ расположена кривая, тем большему значению параметра y она соответствует.

Тем не менее, получить стабильное возбуждение можно, если, например, поместить такой атом в поле, созданное другим атомом. Для проверки этого предположения мы вычислили полную энергию двух атомов гелия как функцию расстояния между ними при небольших значениях параметра $y=0, 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0004$. Результаты расчетов, представленные на рис.3, показывают, что энергия основного состояния системы двух атомов (нижняя кривая с $y=0$ на рис.3) при любых расстояниях между ними больше энергии основного состояния двух атомов, изолированных друг от друга. Это означает, что система He_2 в основном состоянии является неустойчивой, атомам гелия энергетически более выгодно существовать порознь. Заметим далее, что $\text{Re } \mathcal{E}$ – действительная часть полной

энергии системы He_2 в возбужденном состоянии также увеличивается при сближении атомов. $Re \mathcal{E}$ растет и с ростом y – при увеличении интенсивности внешнего воздействия. Графики зависимости $Im \mathcal{E}$ – мнимой части полной энергии системы двух атомов гелия как функции расстояния между атомами при тех же выше указанных значениях параметра y приведены на рис.4. В интервале расстояний от 5 до 10 боровских радиусов обнаружены минимумы $Im \mathcal{E}$, указывающие на возрастание времени жизни, однако тем меньшее, чем больше y .

Предположим, что увеличить интенсивность внешнего воздействия на интересующий нас атом можно, если поместить его в поле еще большего числа атомов. Для проверки этого предположения мы провели самосогласованные вычисления энергетических характеристик электронов в He_3 при тех же наборах параметров x и y . Результаты расчета $Re \mathcal{E}$ – действительной части полной энергии He_3 в зависимости от расстояния между атомами принципиально не отличаются от соответствующей зависимости в системе He_2 . Однако, $Im \mathcal{E}$ – мнимая часть полной энергии системы трех атомов обладает более глубокими минимумами, чем мнимая часть полной энергии системы двух атомов в том же интервале расстояний от 5 до 10 боровских радиусов (см. рис.5 и рис.4). Следовательно, в этом интервале расстояний He_3 обладает большим временем жизни, чем He_2 . Еще большим временем жизни обладает система He_4 . Более того, она оказывается стабильной с неограниченно большим временем жизни в интервале расстояний от 5 до 10 боровских радиусов, где $Im \mathcal{E}=0$ (см. рис.6). Снятие внешнего воздействия приводит к распаду He_4 на отдельные атомы с понижением $Re \mathcal{E}$ – действительной части полной энергии. Описанный процесс образования и распада He_4 в условиях внешнего воздействия мы трактуем как процесс возможного образования эксимеров в гелии.

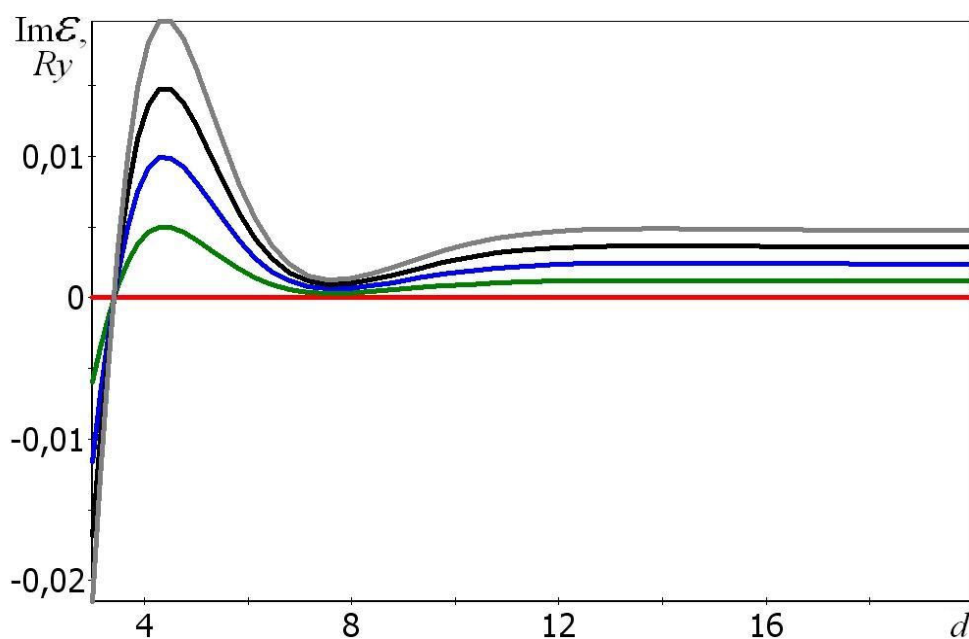


Рис.5. График зависимости $Im \mathcal{E}$ – мнимой части полной энергии трех атомов гелия от d – расстояния (в боровских радиусах) между этими атомами при $x=0$ и пяти значениях параметра $y=0, 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0004$. Здесь, чем дальше от оси $Im \mathcal{E}=0$ расположена кривая, тем большему значению параметра y она соответствует.

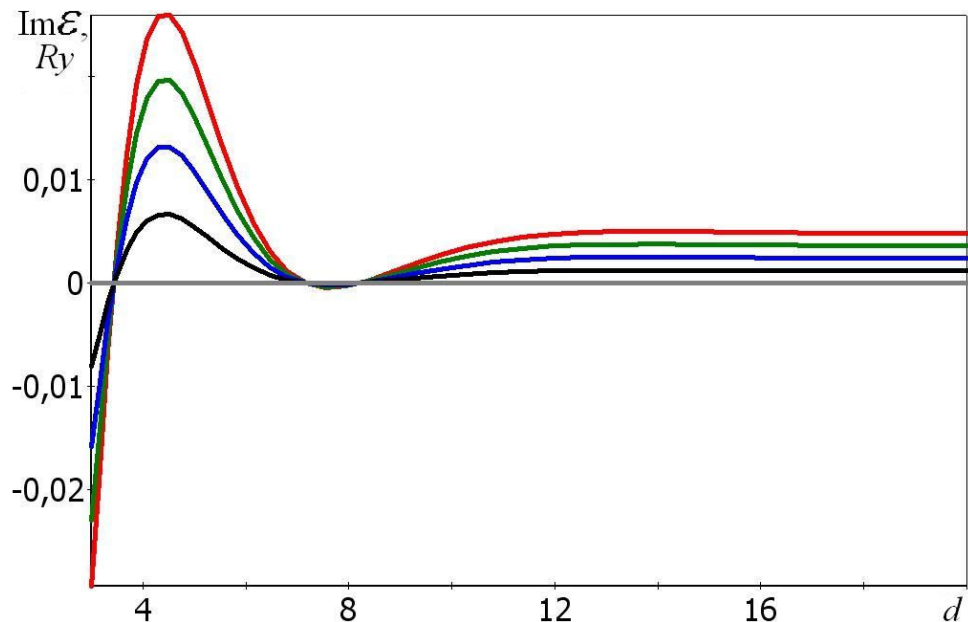


Рис.6. График зависимости $\text{Im } \mathcal{E}$ – мнимой части полной энергии четырех атомов гелия от d – расстояния (в боровских радиусах) между этими атомами при $x=0$ и пяти значениях параметра $y=0, 0,0001, 0,0002, 0,0003, 0,0004$. Здесь, чем дальше от оси $\text{Im } \mathcal{E} = 0$ расположена кривая, тем большему значению параметра y она соответствует.

Заметим, что во всех системах He_2, He_3, He_4 при расстоянии между атомами около 3.4 боровских радиусов $\text{Im } \mathcal{E} = 0$ (см. рис.4, рис.5, рис.6), что соответствует неограниченно большим временам жизни указанных возбуждений в гелии. При этом, интенсивности энергий возбуждения очень велики (см. например рис.3). При столь малых расстояниях между атомами действительные и мнимые части спектральных линий претерпевают значительные изменения, которые мы трактуем как перестройку электронных оболочек в поле внешних возбуждений.

Заключение

В настоящей работе предложен метод вычисления спектральных характеристик возбуждённых состояний в кластерах с учётом ширины энергетических уровней атома. В качестве базового использован метод функционала электронной плотности с различными приближениями для обменно-корреляционной энергии. Показано, что при возбуждении атомов гелия возможно образование эксимеров.

Список литературы

1. Слабко В. В., Хачатрян Г. Г., Александровский А. С. Управляемая внешним световым полем самоорганизованная агрегация малых металлических частиц // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т.84. №6. С.360-364.
2. Балыкин В. И. Атомно-проекционная параллельная фабрикация наноструктур // УФН. 2007. Т.177. №7. С.780-786.
3. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. 1964. V.136. N3. P.B864-B876.
4. Kohn W., Sham L. J. Exchange and correlation effects // Phys. Rev. 1965. V.140. N4. P.A1133-A1140.
5. Huzinaga S. Gaussian-type functions for polyatomic systems. I // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N4. P.1293-1302.
6. Wachters A. J. H. Gaussian basis set for molecular wave functions containing third-row atoms // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. N3. P.1033-1036.

7. Попов В. В. Решение спектральной задачи в методе функционала электронной плотности // Журнал вычислительной математики и математической физики, 2005, том 45, №2, с.327-329.
8. Barth von U., Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin-polarized case // J. Phys. C. 1972. V.5. N13. P.1629-1642.
9. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculation // Canad. J. Phys. 1980. V.58. N8. P.1200-1215.
10. Perdew J. P., Wang L. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. B. 1992. V.45. N23. P.13244-13249.