

**На правах рукописи**

**ИПАТОВ Андрей Николаевич**

**КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ  
В АТОМНЫХ КЛАСТЕРАХ И МОЛЕКУЛАХ**

**Специальность 01.04.02 - Теоретическая физика**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук**

**Санкт-Петербург - 2010**

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет".

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор Иванов Вадим Константинович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук Дубов Виктор Викторович  
доктор физико-математических наук Шагинян Василий Робертович  
доктор физико-математических наук Шейнерман Сергей Абрамович

Ведущая организация:

Физико-Технический Институт им. А.Ф.Иоффе РАН

Защита состоится 16 февраля 2011 г. в 16 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.229.29 в ГОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29., II уч. корпус, ауд.265.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО "Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет".

Автореферат разослан "\_\_\_" \_\_\_\_ 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат физ.-мат. наук,  
доцент

Ермакова Н.Ю.

# **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

Диссертация посвящена теоретическому исследованию электронной структуры и физических характеристик микроскопических атомных кластеров и молекул, в частности, коллективных возбужденных состояний в их электронных спектрах.

## **Актуальность темы диссертации**

Актуальность темы определяется необходимостью развития теории, описывающей коллективные явления в атомных кластерах и молекулах, с одной стороны, и большим количеством новых экспериментальных данных, полученных в этой области за последнее время, с другой [1, 2]. Возможность предсказания физических свойств микроскопических объектов различного состава важна при разработке единого теоретического подхода для описания неоднородного электронного газа. Изучение фундаментальных свойств наноразмерных структур связано с перспективами использования результатов исследований для создания новых материалов с заданными характеристиками, а также для разработки новых микроэлектронных приборов [3, 4]. Интерес к микроскопическим атомным кластерам вызван тем, что они занимают промежуточную область между отдельными атомами и твердым телом и проявляют свойства, отличные от свойств объемных материалов. При этом их физические характеристики существенно зависят от сорта и от числа входящих атомов. Понимание закономерности изменения этих свойств позволит не только получить фундаментальные знания о веществе, но и использовать их в прикладных целях. В ряду кластеров, однородных по составу, особое место занимают кластеры, состоящие из атомов металлов. Пристальное внимание к ним объясняется особенностями их электронной структуры, с одной стороны, а с другой - относительной простотой их получения для экспериментальных исследований. При этом имеющиеся методы экспериментального изучения свойств металлических кластеров (МК) подкреплены возможностью применения к ним достаточно наглядных теоретических моделей и существующих методов расчета, используемых в атомной и молекулярной физике [5]. К числу наиболее важных моментов в развитии физики атомных кластеров следует отнести открытие оболочечной структуры и периодического характера изменения их свойств с ростом числа частиц и подтверждение наибольшей стабильности систем с замкнутыми оболочками [5, 6], а также обнаружение гигантских резонансов в спектре фотопоглощения ряда кластеров [1, 7].

Для описания многочастичной системы МК нашли применение теоретические методы, основанные на модели желе, суть которой состоит в том, что кластер рассматривается

как две квазинезависимые подсистемы: система делокализованных валентных электронов и система положительных ионов с заполненными электронными оболочками, причем электроны обобществлены и движутся в поле, создаваемом ионным остовом, представленным в виде усредненного нескомпенсированного заряда с некоторым заданным распределением плотности [5, 8]. Выбор модели основного состояния, в частности, функции распределения плотности положительного заряда остова, влияет на расчетные динамические характеристики электронной системы: распределение сил осцилляторов, поляризуемость, частоту резонанса. Одним из основных недостатков сферически симметричной модели же с однородным распределением плотности заряда для построения микроскопической теории является то, что она учитывает свойства конкретных атомов, входящих в кластер, с помощью эмпирических параметров. При этом, несмотря на качественное согласие при описании основных особенностей спектров фотопоглощения МК в рамках различных теоретических подходов, расчетные характеристики кластеров оказываются систематически заниженными по сравнению с экспериментом [9]. Одной из актуальных задач является исследование возможных изменений, внесение которых в исходную бесструктурную модель ионного остова могло бы привести к лучшему согласию с экспериментом, не теряя при этом простоты, которая делала привлекательной же модель.

При характерных для проводимых экспериментов температурах наблюдается значительно уширенная линия дипольного резонанса в спектрах фотопоглощения МК [10]. При этом наблюдаемая полная ширина резонансного пика, включающая в себя как неоднородную, так и однородную составляющие, не отражает реальную скорость релаксации коллективной моды. Проблема теоретической оценки времени жизни коллективного возбуждения в электронной системе кластера и механизмов его затухания является актуальной и до сих пор недостаточно исследованной. Кроме того, учитывая развитие лазерной техники, важной задачей является разработка теоретической модели, которая бы позволила описывать высоковозбужденные коллективные состояния МК в электромагнитном поле высокой интенсивности и определить условия, при которых они могут быть зафиксированы экспериментально.

Дополнительная информация о свойствах атомных кластеров может быть получена путем изучения их взаимодействия со свободными электронами. Благодаря высокой поляризуемости МК взаимодействие низкоэнергетических электронов с нейтральными кластерами может приводить к захвату электронов с образованием отрицательных ионов [11]. Достижение согласия экспериментальных данных с результатами расчетов, основанных на же модели, может служить косвенным подтверждением ее применимости при исследо-

вании многочастичных процессов в электронной системе МК и, таким образом, становится важной проблема теоретического описания процессов неупругого столкновения электронов с кластерами.

Дефицит точных экспериментальных данных в области как лазерной спектроскопии МК, так и рассеяния электронов на свободных кластерах, объясняется техническими трудностями, связанными с созданием однородного масс-селектированного пучка достаточной плотности, а также с контролем его температуры [7]. Это делает актуальными исследования физических характеристик кластеров в объеме кристаллической решетки, где может быть достигнута сравнительно высокая плотность частиц. Таким образом появляется необходимость в разработке теоретической модели, которая позволила бы предсказать, как изменятся свойства помещенного в решетку кластера по сравнению с его свободным аналогом в зависимости от типа атомов матрицы, размера самого кластера и геометрической конфигурации внедрения.

Несмотря на различие в подходах к описанию обменного взаимодействия между делокализованными электронами в системе, в случае металлических кластеров расчеты их основных физических характеристик приводили к качественно близким результатам при использовании теоретических методов, основанных на квантовой теории многих тел и теории функционала плотности [9]. Оказалось, что существует ряд задач, решение которых однозначно требует точного учета обменного взаимодействия. К таким проблемам можно отнести описание электронных возбуждений с переносом заряда [12]. Общей особенностью подобных возбужденных состояний является то, что теоретические расчеты, основанные на использовании локальных обменных функционалов, для них дают существенно заниженные значения энергий переходов по сравнению с результатами расчетов с учетом нелокального обмена. Актуальной задачей является разработка эффективного подхода, сочетающего в себе преимущества теории функционала плотности (DFT) и возможность учета нелокального обменного межэлектронного взаимодействия на основе орбитально-зависимого обменного функционала.

## Цели и задачи работы

Цель настоящей работы состоит в развитии теории многочастичных возбужденных состояний в электронных спектрах конечных структурных систем и ее приложении к описанию коллективных эффектов в микроскопических атомных кластерах и молекулах.

В рамках заданной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Исследование зависимости оптических характеристик МК от выбора распределения плотности заряда желе и эффективного экранирования межчастичного взаимодействия в кластере.
2. Исследование процессов упругого и неупругого рассеяния медленных электронов на кластерах. Расчет сечений резонансного захвата электронов кластерами, содержащими различное число атомов.
3. Теоретическое исследование природы ангармонизма коллективной моды в электронной системе МК.
4. Исследование механизмов релаксации плазмонного возбуждения в рамках сферической желе модели. Расчет времени жизни плазмонной моды.
5. Моделирование процессов взаимодействия кластера с поляризируемой диэлектрической кристаллической матрицей. Исследование оптических характеристик МК в кристаллическом окружении.
6. Исследование роли нелокального обменного взаимодействия при описании возбужденных состояний в молекулах.

## **Научная новизна работы**

Перечисленные задачи являются новыми, либо недостаточно исследованными в рамках существующих моделей и методов. В работе рассчитывались следующие характеристики исследуемых объектов:

1. Электронные уровни энергии, полные энергии кластеров с различным числом атомов, волновые функции основного и возбужденных состояний и распределения электронной плотности в объеме кластера.
2. Сечения упругого и неупругого рассеяния и резонансного захвата низкоэнергетических электронов металлическими кластерами.
3. Нелинейные сдвиги резонансной частоты многоплазмонных коллективных возбуждений и сечения резонансного фотопоглощения МК в сильном электромагнитном поле.
4. Времена жизни плазмонной моды с учетом фрагментации Ландау и электрон-фононного взаимодействия.

5. Наиболее вероятные геометрические конфигурации МК в объеме кристаллической решетки и спектры фотопоглощения внедренного кластера в матрице из атомов благородного газа.
6. Частоты электронных возбуждений с переносом заряда и их зависимости от межатомных расстояний в молекулах. Зависимости энергий возбужденных состояний молекул от частоты как параметра частотно-зависимого ядра уравнения TDDFT.

Новыми, впервые полученными в данной диссертации, являются следующие результаты:

1. Разработана модель для кластеров с экранированным кулоновским взаимодействием. На основе предложенной модели продемонстрировано, что учет эффективного экранирования межчастичного взаимодействия в системе делокализованных электронов позволяет достигнуть согласия расчетных характеристик металлических кластеров с экспериментальными данными.
2. Поставлена и решена задача теоретического описания резонансного захвата налетающего электрона кластером в связанное состояние отрицательного иона. Рассчитаны сечения резонансного захвата и неупругого резонансного рассеяния электронов с учетом динамического поляризационного взаимодействия.
3. Разработана теоретическая модель для высоковозбужденных многочастичных состояний в системе делокализованных электронов МК, с помощью которой удалось описать многоплазмонные состояния и, таким образом, выйти за рамки приближения линейного отклика.
4. Исследована природа ангармонизма плазмонной моды в кластерах и проведена оценка условий, при которых многоплазмонные возбужденные состояния могут проявляться спектре фотопоглощения. На основе разработанной теоретической модели рассчитаны автоионизационные ширины и угловые зависимости фотоэлектронов для процессов автоионизационного распада высоковозбужденных коллективных состояний.
5. Поставлена и решена задача описания механизмов релаксации коллективного дипольного возбуждения в электронной системе МК. Разработана модель, описывающая механизм распада гармонической коллективной моды за счет взаимодействия с "внутренними" электронными степенями свободы с последующей релаксацией дипольных возбуждений в результате электрон-фононного взаимодействия. Проведены численные оценки времени жизни дипольных возбужденных состояний в металлических кластерах.

6. Разработана теоретическая модель взаимодействия МК, внедренного в кристаллическую решетку, с атомами окружения. Рассчитаны энергии замещения и наиболее вероятные геометрические конфигурации для кластеров натрия различного размера, внедренных в кристаллическую матрицу из атомов аргона. Исследовано влияние кристаллического окружения на спектр фотопоглощения кластера. Предсказано смещение линии дипольного резонанса в результате суммарного вклада поляризационного и корреляционного взаимодействий между электронной системой МК и кристаллической решеткой.
7. Разработан теоретический подход к описанию возбужденных состояний, учитывающий нелокальность обменного межэлектронного взаимодействия в рамках формализма TDDFT. Проведен сравнительный анализ подходов TDHF (RPAE) и TDDFT с точным учетом обменного взаимодействия (TDDFT-EXX) и теоретически доказана необходимость использования частотно-зависимого ядра при расчетах энергий возбужденных состояний с переносом заряда в молекулах.

## **Научная и практическая значимость работы**

Данная работа является теоретическим исследованием, поэтому ее научная ценность состоит в развитии теории неоднородного электронного газа и конечных ферми-систем. Практическая ценность полученных результатов заключается в возможности их применения в расчетах физических характеристик атомных кластеров и молекул. Предложенные автором теоретические модели могут быть использованы при интерпретации результатов экспериментов по фотопоглощению, рассеянию и захвату электронов кластерами, резонансной фотоионизации и т.д. Представленные результаты могут представлять интерес с точки зрения атомной, кластерной и молекулярной физики, лазерной спектроскопии, в частности, при использовании лазеров фемтосекундного диапазона, а также при разработке новых технологий и материалов с использованием микро- и наноструктур в кристаллической решетке и других нанотехнологий. Ведущиеся в последнее десятилетие интенсивные исследования в области физики нано-размерных систем делают работу особенно актуальной.

1. Предложенная модифицированная модель ионного остова с экранированным межэлектронным взаимодействием для металлических кластеров, эффективно учитываяющая влияние электронов внутренних оболочек, позволяет, оставаясь в рамках

модели же, добиться согласия с экспериментальными данными и может служить основой для теоретических исследований в области кластерной физики.

2. Разработанная модель резонансного захвата и неупругого рассеяния электронов на металлических кластерах и полученные на ее основе результаты расширяют представление о роли коллективных взаимодействий в конечных ферми-системах. Согласие полученных численных результатов с данными эксперимента позволяет сделать вывод, что представленный теоретический подход может быть использован в качестве инструмента для дальнейших исследований.
3. Разработанная модель многочастичных электронных состояний, учитывающая механизмы, приводящие к возникновению ангармонизма коллективной плазмонной моды и, как следствие, нелинейности при фотопоглощении, позволяет выйти за пределы приближения линейного отклика и описывать процессы возбуждения и релаксации коллективных мод в нелинейном режиме.
4. Предложенная теоретическая модель, описывающая механизм распада (фрагментации) коллективной плазмонной моды на смешанные возбужденные состояния с энергиями, близкими к частоте гармонической моды, с последующей релаксацией дипольных возбуждений в электронной системе кластера может быть использована для дальнейшего исследования коллективных процессов в конечных многоэлектронных системах.
5. Разработанная модель взаимодействия кластера с поляризумой диэлектрической кристаллической матрицей и проведенный анализ влияния поляризационного и корреляционного взаимодействий электронов внедренного кластера с окружающей решеткой на оптические свойства системы позволяет обобщить полученные результаты на более широкий спектр внедренных кластеров и атомов окружения. Предложенный автором метод может быть использован в качестве основы для дальнейшего исследования процессов в подобных системах и прогнозирования их свойств.
6. Предложенный теоретический подход к расчету возбужденных состояний атомов и молекул, основанный на методах теории функционала плотности и учитывающий нелокальность обменного взаимодействия в электронной системе и, в общем случае, неадиабатический характер ядра уравнения TDDFT, в сочетании с высокой численной эффективностью и сравнительной простотой реализации, открывает новые возможности для исследования оптических свойств многоэлектронных систем.

## **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Согласие результатов расчета оптических характеристик металлических кластеров и экспериментальных данных может быть достигнуто в рамках модели желе с однородным распределением плотности ионного заряда путем незначительного ( $\lesssim 5\%$ ) варьирования параметров межчастичного взаимодействия в системе.
2. Многочастичная природа оптического отклика МК проявляется в процессах рассеяния электронов на кластерах. Резонансная структура сечения неупругого рассеяния связана с динамическим поляризационным межэлектронным взаимодействием и наличием коллективной моды в спектре возбужденных состояний системы.
3. Ангармонизм плазмонных возбуждений в металлических кластерах обусловлен наличием *spillout* электронов за пределами ионного остова. Коллективные колебания являются достаточно гармоничными, чтобы могли существовать высоковозбужденные состояния, соответствующие многоплазменным модам, которые оказывают влияние на спектр фотопоглощения МК в сильном электромагнитном поле.
4. Взаимодействие гармонической моды с внутренними электронными возбуждениями приводит к ее распаду на смешанные состояния. Дальнейшая релаксация электронных возбуждений связана с электрон-фононным взаимодействием, вызывающим затухание дипольного возбуждения в системе.
5. Взаимодействие электронной подсистемы МК, внедренного в кристаллическую решетку, с атомами кристаллической матрицы приводит к изменениям в его оптическом отклике по сравнению со спектром фотопоглощения свободного кластера. Основной вклад в изменение спектра вносят корреляционная и поляризационная составляющие оператора взаимодействия, частично взаимно компенсирующие друг друга.
6. При описании возбужденных состояний с переносом заряда необходим учет нелокального обменного взаимодействия. В рамках формализма TDDFT это может быть реализовано на основе оптимизированного эффективного потенциала в сочетании с частотно-зависимым ядром уравнения TDDFT-EXX при условии правильного выбора частоты как параметра ядра.

**Личный вклад автора** диссертации в выполненную работу состоит в постановке целей и задач работы, выборе метода теоретического исследования, непосредственном

выполнении теоретических расчетов и их анализе. В опубликованных в соавторстве работах участие автора было определяющим в той части полученных результатов, которые нашли отражение в диссертации.

**Достоверность полученных результатов** гарантируется корректным использованием методов квантовой теории многих тел, теории функционала плотности, молекулярной динамики, а также согласием полученных результатов и теоретических выводов диссертационной работы с результатами других теоретических исследований и экспериментальными данными.

## **Апробация работы и публикации**

Результаты, полученные в диссертации, представлялись на научных семинарах кафедры экспериментальной физики СПбГПУ, Paul Sabatier Université (Toulouse, France), CIRIL/GAGIL (Caen, France), Universität Erlangen-Nürnberg (Erlangen, Germany). В течение последних лет отдельные положения диссертации представлялись на следующих научных конференциях и семинарах: 11-th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions, 1-6 сентября 2002, Кан, Франция; ISACC 2003, International Symposium “Atomic Cluster Collisions: fusion, fission, electron, ion and photon impact”, 18-21 июля 2003, Санкт-Петербург, Россия; 9-eme Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones (RCTF), 20-24 сентября 2004, По, Франция; 4-th International Conference on Theory and Molecular Clusters, 24-28 апреля, 2004, Тулуза, Франция; Nuclear Theory XIV Colloque GANIL, 6-10 июня 2004, Жъен, Франция; 10-eme Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones (RCTF), 10-13 июля 2006, Нанси, Франция; 5-th Meeting of the DFG Priority Programm 1145 Modern and universal first-principles methodes for many-electron systems in chemistry and physics, 4-6 июня 2007, Бонн, Германия; Symposium of the DFG Priority Programm 1145 Modern and universal first-principles methodes for many-electron systems in chemistry and physics, 21-23 мая 2008, Тутцинг, Германия; DFT2009, 13-th edition of the International Conference on the Applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics, 31 августа - 4 сентября 2009, Лион, Франция; 2-nd Frankonian Theoretical Chemistry Meeting, 19-20 ноября 2009, Вюрцбург, Германия.

Результаты диссертации опубликованы в оригинальных 42 статьях в реферируемых журналах. Список публикаций приведен в конце автореферата.

## **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 294 страницы текста. Диссертация содержит 19 таблиц, 50 рисунков и список литературы из 403 наименований.

### **Содержание диссертации**

Во **ВВЕДЕНИИ** проведен анализ современной ситуации в рассматриваемой области научных исследований, обоснованы тема и актуальность диссертационной работы, показаны ее новизна и практическая значимость, а также изложены краткое содержание работы и основные положения, выносимые на защиту.

**ПЕРВАЯ ГЛАВА** содержит описание модели, в рамках которой получены основные результаты первой части данной работы. Теоретический подход при расчете основного состояния МК основан на применении приближения Хартри-Фока (HF) к системе делокализованных электронов, движущихся в поле ионного остова, описываемого с помощью модели желе. Выбор распределения плотности положительного заряда и учет нелокального характера межэлектронного взаимодействия являются особенностями используемой модели. Первый раздел главы частично носит обзорный характер. Вычисленные в приближении HF одночастичные энергии и волновые функции были использованы при расчетах спектров фотопоглощения и статической дипольной поляризуемости кластеров с учетом многоэлектронных корреляций в рамках приближения случайных фаз с обменом (RPAE). Расчеты показали, что теоретический подход, основанный на модели желе с однородным сферически-симметричным распределением плотности заряда, радиус которого определялся, исходя из известного межатомного расстояния в твердом теле (*BM* модель), позволяет объяснять явления, связанные с формированием оболочечной электронной структуры и возбуждением коллективных мод (плазмонных резонансов) в спектрах фотопоглощения МК. В то же время при проведении вычислений наблюдалось систематическое расхождение расчетных значений с результатами измерений как статической дипольной поляризуемости, так и частоты резонансного пика в спектре фотопоглощения МК. Таким образом, появилась необходимость внесения изменений в используемую модель для достижения лучшего количественного согласия с экспериментом.

В разделе 1.2 исследуется беспараметрическая модель "оптимального" распределения положительного фона (*OJM*), обеспечивающего абсолютный минимум полной энергии кластера. В результате вариационной процедуры найдена функция распределения плот-

ности  $\rho_{\text{core}}(\mathbf{r})$ , соответствующая абсолютному минимуму полной энергии  $E_{\text{tot}}$ , при которой в случае равенства парных потенциалов взаимодействия между частицами системы плотность заряда кора равна электронной плотности по всему объему кластера. Это условие приводит к системе связанных нелинейных интегро-дифференциальных уравнений Хартри-Фока. Вычисленные полные энергии являются абсолютными минимумами среди всевозможных сферически-симметричных распределений плотности заряда остова для МК с различным чистом атомов. Интересным результатом оказалось появление дополнительных минимумов в полученной зависимости энергии связи от числа атомов в кластере, наличие которых согласуется с экспериментальными данными.

Были рассчитаны спектры фотопоглощения и статические дипольные поляризуемости  $\alpha_0$  для кластеров различного размера. Как показали расчеты, при переходе от однородного к "оптимальному" распределению происходит существенное возрастание  $\alpha_0$  и *redshift* центральной частоты дипольного резонанса  $\Omega_{\text{res}}$ , а также перераспределение сил осцилляторов в спектре фотопоглощения. При этом оказалось, что в случае кластеров натрия расхождение расчетных оптических характеристик, полученных для *OJM*, с экспериментальными данными даже выше, чем при использовании *BM* модели. Кроме того, несмотря на привлекательность *OJM* как предельного случая "оптимального" распределения  $\rho_{\text{core}}(\mathbf{r})$ , к ее очевидным недостаткам следует отнести ее применимость лишь к электронейтральным системам.

В разделе 1.3 предложена модель жеle с экранированным кулоновским взаимодействием между частицами вида  $V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{\varepsilon|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ , косвенно учитывая влияние электронов внутренних оболочек. Были исследованы возможности эффективного экранирования кулоновского потенциала за счет изменения параметра экранирования  $\kappa$  и диэлектрической константы  $\varepsilon$  и проанализированы зависимости статической дипольной поляризуемости  $\alpha_0$  и резонансной частоты  $\Omega_{\text{res}}$  от параметров потенциала. Было показано, что путем незначительного изменения параметров потенциала в интервале значений, обеспечивающих сохранение устойчивости системы МК, в рамках "традиционной" *BM* модели жеle можно добиться заметного улучшения согласия между расчетными и экспериментальными данными. При этом, учитывая, что варьирование параметров потенциала в пределах, обеспечивающих количественное согласие с экспериментом, не приводит к качественному изменению структуры спектров фотопоглощения, модель с кулоновским взаимодействием может быть по-прежнему принята за основу при исследовании основных свойств металлических кластеров.

**ВТОРАЯ ГЛАВА** посвящена исследованию процессов взаимодействия МК с низкоэнергетическими электронами. Были рассмотрены процессы упругого рассеяния, резонансного неупругого рассеяния и захвата электронов.

Теоретическое исследование упругого рассеяния электронов с энергией ниже порога возбуждения МК, которому посвящен раздел 2.1, показало, что, благодаря высокой поляризумости кластеров щелочных металлов, динамическое поляризационное взаимодействие между налетающей частицей и электронной системой мишени приводит к образованию связанных состояний отрицательного иона, причем число состояний возрастает по мере увеличения размера кластера. При учете динамического поляризационного потенциала, в рамках использованного теоретического аппарата описываемого с помощью уравнения Дайсона

$$\hat{H}^{(\text{HF})}\psi_\epsilon(\mathbf{r}) + \int \Sigma_\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi_\epsilon(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' = \epsilon\psi_\epsilon(\mathbf{r}) \quad (1)$$

где  $\hat{H}^{(\text{HF})}$  - одночастичный гамильтониан в приближении Хартри-Фока,  $\psi_\epsilon(\mathbf{r})$  - волновая функция электрона с энергией  $\epsilon$ , движущегося в поле электронной системы кластера, а  $\Sigma_\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  - неприводимая собственно-энергетическая часть функции Грина, в расчетных сечениях упругого рассеяния наблюдаются резонансные пики, соответствующие квазисвязанным состояниям. Это также находит отражение в появлении дополнительных фазовых сдвигов для ряда парциальных волн по сравнению с результатами вычислений в приближении Хартри-Фока.

В разделе 2.2 предложена теоретическая модель резонансного захвата налетающей частицы в связанные состояния отрицательных ионов при неупругом рассеянии электронов с энергиями ниже частоты плазмонного резонанса. Процесс захвата электрона в одно из возможных связанных состояний при неупругом рассеянии с возбуждением коллективной моды может быть изображен в виде одной из диаграмм, изображенных на Рис. 1(1-3), в зависимости от степени учета динамической поляризации электронной системы кластера. На диаграммах  $\psi_p$  обозначает волновую функцию налетающего электрона с импульсом

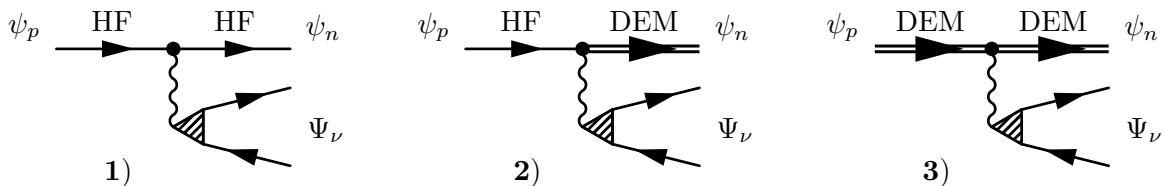


Рис. 1: Диаграммное представление процесса резонансного захвата электрона при неупругом рассеянии с возбуждением плазмонной моды.

$p$ , сосчитанную в исходном приближении Хартри-Фока (одинарная линия, "HF"), или с

учетом поляризационного потенциала (двойная линия, "DEM"),  $\psi_n$  - соответственно, волновую функцию захваченного электрона в одном из связанных состояний (не обязательно в основном состоянии с наименьшей энергией), а  $\Psi_\nu$  - коллективное возбужденное состояние с частотой  $\Omega_\nu$ . Полное сечение захвата электрона при его неупругом рассеянии на кластере может быть представлено в виде суммы парциальных сечений

$$\sigma(p) = \frac{1}{p} \sum_{l_p} \sum_{n,\nu} |M_\nu(p, l_p, n)|^2 \frac{\Gamma_\nu}{(\varepsilon_n - p^2/2 + \Omega_\nu)^2 + (\Gamma_\nu/2)^2} \quad (2)$$

где суммирование осуществляется по всем парциальным компонентам налетающего электрона,  $p$  - исходный импульс рассеиваемой частицы,  $l_p$  - орбитальный момент парциальной волны,  $\varepsilon_n$  - энергия конечного связанного состояния захваченного электрона,  $M_\nu(p, l_p, n)$  - матричный элемент многочастичного оператора  $\hat{M}$  для одной из парциальных компонент,  $\Gamma_\nu$  - конечная ширина линии возбужденного состояния  $\Psi_\nu$ , характеризующая его время жизни. В предположении, что межэлектронное взаимодействие в системе является чисто кулоновским, матричный элемент  $M_\nu(p, l_p, n)$  определяется одночастичными волновыми функциями  $\psi_\epsilon$  и  $\psi_n$  налетающего и захваченного электронов, соответствующими одной из диаграмм Рис. 1 (1-3), в зависимости от выбранного приближения, и многочастичными функциями основного  $\Psi_0$  и возбужденного  $\Psi_\nu$  состояний

$$M_\nu(p, l_p, n) = \langle \psi_p | \hat{M} | \psi_n \rangle = \left\langle \Psi_0^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}') \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \Psi_\nu(\mathbf{r}) \psi_p^*(\mathbf{r}') \right\rangle \quad (3)$$

При описании системы "нейтральный кластер + электрон" необходимо учитывать влияние на налетающую частицу динамического поляризационного потенциала, с учетом которого парциальную амплитуду (3) можно записать в виде

$$\langle \psi_\epsilon | \hat{M} | \psi_n \rangle = \frac{1}{1 + i\pi \langle \epsilon | \tilde{\Sigma}_\epsilon | \epsilon \rangle} \times \left( \langle \phi_\epsilon | \hat{M} | \psi_n \rangle + \int \frac{\langle \phi_\epsilon | \tilde{\Sigma}_\epsilon | \phi_\gamma \rangle \langle \phi_\gamma | \hat{M} | \psi_n \rangle}{\epsilon - \varepsilon_\gamma} d\varepsilon_\gamma \right) \quad (4)$$

где  $\langle \epsilon | \tilde{\Sigma}_\epsilon | \epsilon \rangle$  - матричные элементы приводимой собственно-энергетической части функции Грина,  $\phi_\epsilon$  - Хартри-Фоковские волновые функции. В рамках описанной модели были вычислены полные и парциальные сечения резонансного захвата электрона нейтральными кластерами натрия и калия, содержащими различное число атомов. При проведении расчетов учитывалось, что захват не обязательно осуществляется в наименьшее по энергии связанное состояние, а также предусматривалась возможность возбуждения как дипольных, так и квадрупольных мод в кластере. Было обнаружено, что, как показано в разделе 2.3,

в сечениях захвата как правило наблюдается основной пик, соответствующий переходу электрона в состояние отрицательного иона с наименьшей энергией с возбуждением коллективной дипольной моды, а также присутствуют несколько сателлитов, связанных с переходами в более высокие по энергии состояния. При этом, поскольку взаимодействие налетающего электрона и поверхностного плазмона происходит наиболее эффективно при условии преимущественной локализации начального и конечного электронных состояний в приповерхностной области кластера, основной вклад в резонансный захват электрона дают парциальные волны с достаточно большими орбитальными моментами.

Помимо исследования процессов образования отрицательных ионов при неупругом рассеянии медленных электронов нейтральными МК, в разделе 2.4 было проведено исследование захвата электронов положительно заряженными кластерами с образованием электронейтральной системы в конечном состоянии, где роль связанных состояний дополнительного электрона играл набор Ридберговских возбужденных состояний. Расчеты показали, что, как и в случае нейтральных МК, основной вклад в сечение захвата дают связанные состояния с наименьшими энергиями, что обеспечивает быструю сходимость полного сечения, а в спектральной зависимости сечения захвата электрона может быть выделен основной резонансный пик и ряд сателлитов. В обоих случаях, как при захвате электронов нейтральными МК, так и их положительными ионами, наблюдалось существенное влияние динамической поляризации на процесс взаимодействия налетающей частицы и кластера. Поляризационный потенциал, обуславливающий образование связанных состояний отрицательного иона, также заметно изменяет энергетический спектр Ридберговских возбужденных состояний, что нашло отражение в результатах расчетов сечений захвата электрона. Кроме того, поляризационное взаимодействие эффективно меняет глубину проникновения частицы сквозь центробежный барьер и, таким образом, влияет на взаимодействие между внешним электроном и плазмонной модой, что приводит к частичному перераспределению вероятности захвата электрона в сторону больших орбитальных моментов и больших энергий налетающей частицы.

Как показано в разделе 2.5, помимо образования связанных состояния, резонансный захват электрона в поле нейтральных кластеров может происходить в квази-связанные состояния непрерывного спектра, соответствующие наблюдавшимся резонансным максимумам в сечениях упругого рассеяния, с возможным последующим нерезонансным захватом в состояние отрицательного иона. Расчеты показали, что, как и в случае захвата налетающего электрона в связанное состояние, основной вклад в сечение резонансного неупругого рассеяния дают переходы между парциальными волнами, сопровождающиеся возбужде-

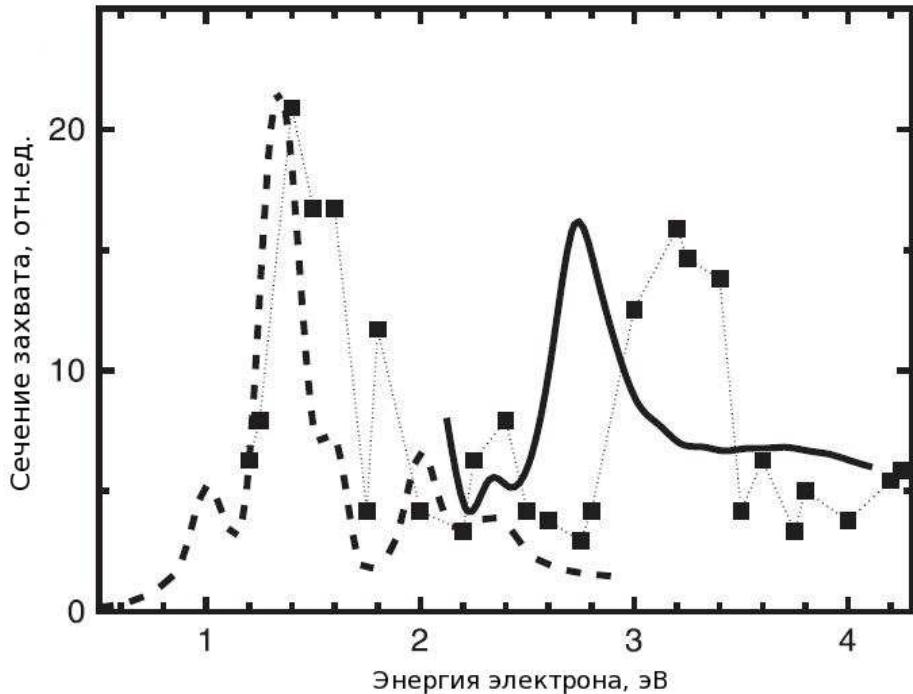


Рис. 2: Экспериментальная зависимость (■) полного сечения захвата от энергии налетающего электрона для кластера  $K_8$  в сравнении с результатами расчета резонансного захвата и неупругого резонансного рассеяния, отмеченными пунктирной и сплошной линиями.

нием в кластере дипольной коллективной моды.

Проведенное в разделе п. 2.6 сравнение расчетных сечений резонансного захвата электрона нейтральным кластером  $K_8$  с результатами экспериментальных измерений (Рис. 2) продемонстрировало хорошее качественное согласие структуры полных сечений. Некоторое расхождение в положении основных резонансных пиков может объясняться тем, что предложенная теоретическая модель не учитывает взаимодействие между рассеянным электроном и коллективным возбуждением, при описании поляризационного взаимодействия ограничивается только диаграммами второго порядка и не учитывает возможного влияния электронов внутренних оболочек.

**ТРЕТЬЯ ГЛАВА** посвящена исследованию процессов возбуждения и ионизации кластера в сильном лазерном поле. Представленная в разделе 3.1 теоретическая модель, описывающая многоплазмонные возбужденные состояния, основана на разделении внутренних степеней свободы и движения центра масс (ЦМ) электронной системы в предположении малости амплитуды колебаний ЦМ относительно положения равновесия. При этом коллективная мода представляется в виде осциллятора со слабой степенью ангармонизма,

взаимодействующего с "внутренними" электронными возбуждениями.

В подразделе 3.1.2 продемонстрировано, что при описании коллективного возбужденного состояния в рамках адиабатического приближения, при котором взаимодействие между колебаниями ЦМ и внутренними степенями свободы отсутствует, энергетический спектр коллективных возбужденных состояний системы, основанный на расчетах с использованием *BM* желе модели, оказывается близким к гармоническому, то есть частота перехода между плазмонными состояниями практически не зависит от "плазмонного квантового числа"  $n$ , соответствующего числу возбужденных плазмонов, а полная электронная волновая функция состояния  $|n, \nu\rangle$ , соответствующего  $n$ -плазмонному коллективному возбуждению и  $\nu$ -му возбуждению внутренних электронных степеней свободы, может быть записана в виде произведения

$$\Psi_{n,\nu}^{(0)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}') = \Psi_n(\mathbf{R})\Phi_\nu(\mathbf{r}') \quad (5)$$

где  $\mathbf{R}$  обозначает координату центра масс, а  $\mathbf{r}'$  соответствует внутренним степеням свободы в системе ЦМ. При этом сдвиг частоты плазмонной моды в сторону более низких энергий (*redshift*) по отношению к классической частоте Ми,  $\Omega_{\text{Mie}} = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_e \alpha_0}}$ , определяемый долей электронного заряда кластера за пределами ионного остова (*spillout*), составляет лишь незначительную часть полного смещения, наблюдаемого при расчетах в приближении линейного отклика (RPAE), и убывает с ростом размера кластера. Сама "адиабатическая" частота определяется формулой  $\Omega_{\text{ad}} = \Omega_{\text{Mie}} \sqrt{1 - \frac{\delta N}{N}}$ , где  $\delta N$  обозначает долю электронов из полного заряда  $N$ , находящуюся за пределами ионного остова.

Основной вклад в смещение резонансной частоты обеспечивает взаимодействие между ЦМ и внутренними возбуждениями в системе делокализованных электронов МК, причем неадиабатический сдвиг частоты оказывается также непосредственно связан с наличием в системе *spillout* электронов. Основной вклад в неадиабатическое смешивание движения ЦМ и внутренних степеней свободы дает первый член разложения в ряд по степеням  $\mathbf{R}$  потенциала ионного остова  $U_{\text{core}}(\mathbf{r})$

$$W(\mathbf{r}', \mathbf{R}) = \sum_i^N \left( (\mathbf{R} \nabla) U_{\text{core}}(\mathbf{r}'_i) - \Omega_{\text{ad}}^2 (\mathbf{R} \mathbf{r}'_i) \right) \quad (6)$$

Первое слагаемое в правой части выражения ассоциируется с переменным электромагнитным полем, которое плазмонные колебания индуцируют в системе ЦМ, а второе - с эффективным потенциалом сил инерции. В случае чисто параболического потенциала

$U_{\text{core}}(\mathbf{r})$  оба слагаемых взаимно компенсируют друг друга.

Проведенные расчеты электронных спектров кластеров натрия показали, что возбужденные состояния, согласно предложенной модели представляющие собой суперпозиции коллективной моды и внутренних степеней свободы, оказываются сгруппированы по энергии в соответствии с числом возбужденных плазмонов  $n$ , причем в каждой группе линий выделяется основная мода с преобладающим плазменным вкладом. Полная волновая функция  $k$ -го возбужденного состояния быть записана в виде суперпозиции адиабатических состояний  $|n, 0\rangle \equiv |\Psi_n(\mathbf{R})\Phi_0(\mathbf{r}')\rangle$  и  $|n - 1, \nu \neq 0\rangle \equiv |\Psi_{n-1}(\mathbf{R})\Phi_\nu(\mathbf{r}')\rangle$ , связанных возмущением  $W(\mathbf{r}', \mathbf{R})$ , как схематично изображено на Рис. 3,

$$\Psi_k(\mathbf{R}, \mathbf{r}') = C_0^{(k)}\Psi_n(\mathbf{R})\Phi_0(\mathbf{r}') + \sum_{\nu \neq 0}^N C_\nu^{(k)}\Psi_{n-1}(\mathbf{R})\Phi_\nu(\mathbf{r}') \quad (7)$$

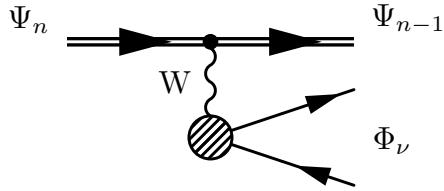


Рис. 3: Диаграммное представление матричных элементов  $\langle n, 0 | W | n - 1, \nu \rangle$ .

Взаимодействие между коллективной модой и внутренними возбужденными состояниями приводит к фрагментации плазмонной линии с частичным перераспределением ее силы осциллятора сателлитам,мещенным в сторону более высоких частот. Происходит существенный *redshift* резонансной частоты по отношению к ее адиабатическому значению, причем, как видно из Рис. 4(а), в результате ангармонизма коллективной моды наблюдается возрастание (*blueshift*) частоты перехода по мере увеличения числа возбужденных плазмонов. Важно отметить, что предлагаемый подход позволяет выйти за пределы приближения линейного отклика и описывать высоковозбужденные состояния электронной системы, однако при этом с высокой точностью воспроизводит результаты расчетов спектров фотопоглощения в линейном режиме.

Нелинейные эффекты, связанные с ангармонизмом коллективной моды, могут наблюдаться в процессах взаимодействия кластеров с сильным лазерным полем. Следует ожидать проявлений ангармонизма при достаточно высоких интенсивностях лазерного излучения, в первую очередь в виде сдвига резонансной частоты и уменьшения максимума сечения при увеличении интенсивности лазерного излучения. На Рис. 4(б) представ-

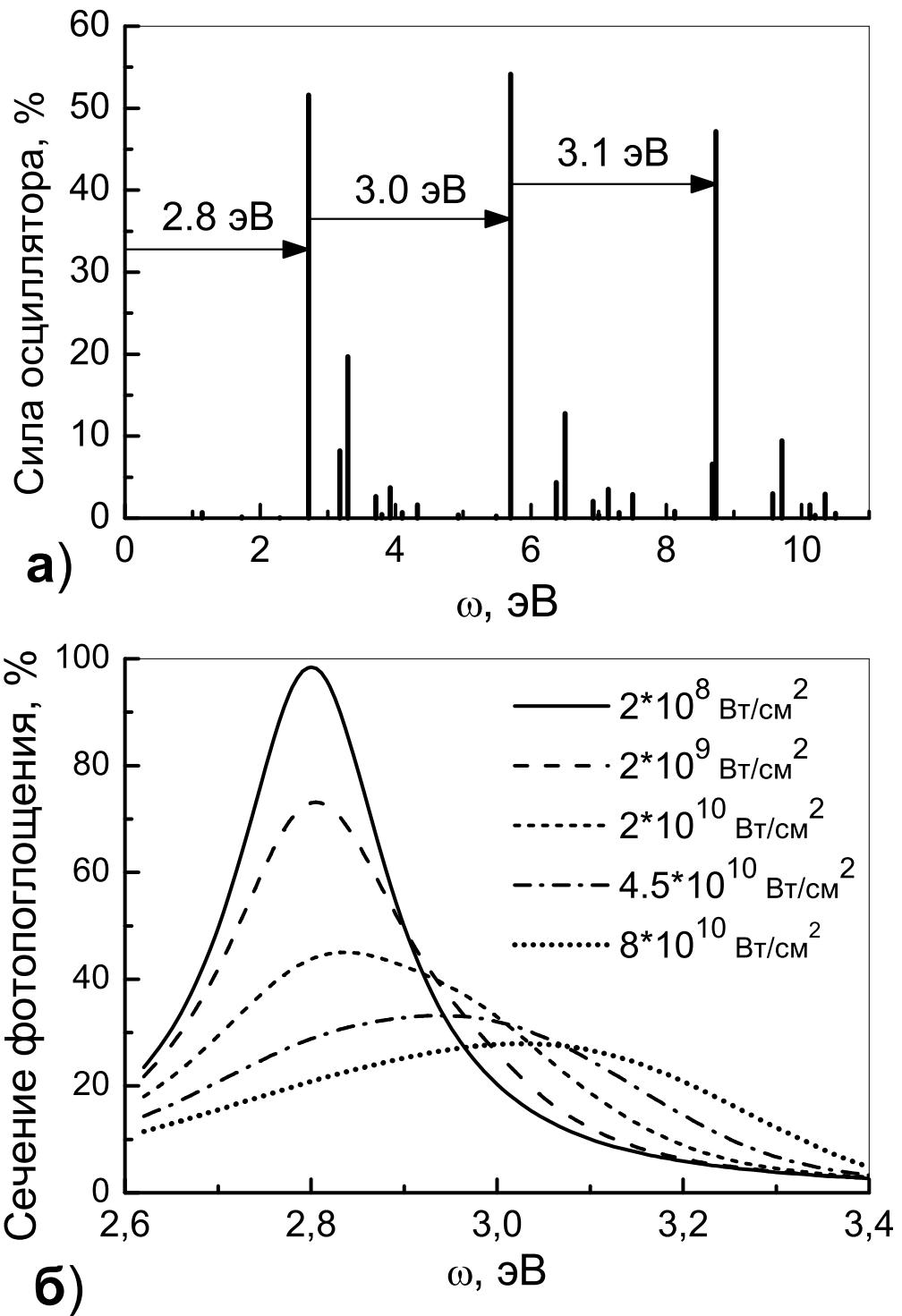


Рис. 4: (а) Спектр дипольных возбуждений кластера  $Na_{41}^+$  и (б) сечения фотопоглощения для различных интенсивностей лазерного излучения, нормированные на величину максимума фотопоглощения в линейном режиме.

лены сечения фотопоглощения  $\sigma(\omega, E)$  для кластера  $Na_{41}^+$ , рассчитанные для различных значений интенсивности лазерного поля  $I$ , изменяемой в пределах от  $I \sim 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, соответствующей линейному режиму поглощения, до  $I \sim 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>, приводящей к значительной нелинейности в фотопоглощении. Возрастание интенсивности поля вызывает заметное смещение вправо (*blueshift*) максимума фотопоглощения в результате увеличения вклада многоплазмонных возбужденных состояний, частоты которых, как видно на Рис. 4(а), сдвинуты в сторону более высоких энергий, а также к общему уширению резонансного профиля. Другим проявлением нелинейности является уменьшение максимума сечения фотопоглощения с ростом интенсивности, связанное тем, что ангармонический сдвиг частоты нарушает резонансное условие и, таким образом, приводит к снижению вероятности фотопоглощения.

В разделе 3.3 исследуется резонансная многоплазмонная ионизация МК в сильном электромагнитном поле. В рамках предложенной модели возбуждение в металлическом кластере двухплазмонной моды с энергией  $2\Omega_{pl}$  выше потенциала ионизации приводит к распаду коллективного возбужденного состояния посредством автоионизационного механизма  $|n, \nu = 0\rangle \rightarrow |n - 2, \nu = (h, \mathbf{p}_e)\rangle$ , сопровождаемому эмиссией электрона. Атоионизационная ширина двухплазмонного состояния равна

$$\Gamma_n \equiv \Gamma_2 = 2\pi \sum_h \int |A_2(h, \mathbf{p}_e)|^2 \delta \left( \frac{\mathbf{p}_e^2}{2} + I_h - 2\Omega_{ad} \right) \frac{d\mathbf{p}_e}{(2\pi)^3} \quad (8)$$

где  $I_h$  - потенциал ионизации заполненной  $h$ -оболочки, а  $A_2(h, \mathbf{p}_e)$  - амплитуда двухплаз-

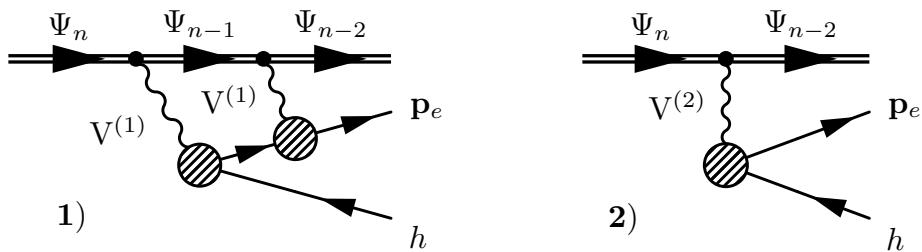


Рис. 5: Диаграммное представление матричных элементов амплитуды автоионизационного распада  $n$ -плазмонного коллективного состояния.

монной ионизации, компоненты которой схематически изображены на Рис. 5. Были проведены расчеты ширин резонансной двухплазмонной ионизации для кластеров  $Na_{41}^+$  и  $Na_{93}^+$ , которые в обоих случаях оказались равными  $\Gamma_2 \sim 40$  мэВ. Многоплазмонные возбужденные состояния в процессе фотоионизации могут проявляться также в виде анизотропии углового распределения фотоэлектронов. Результаты расчета углового распределения фо-

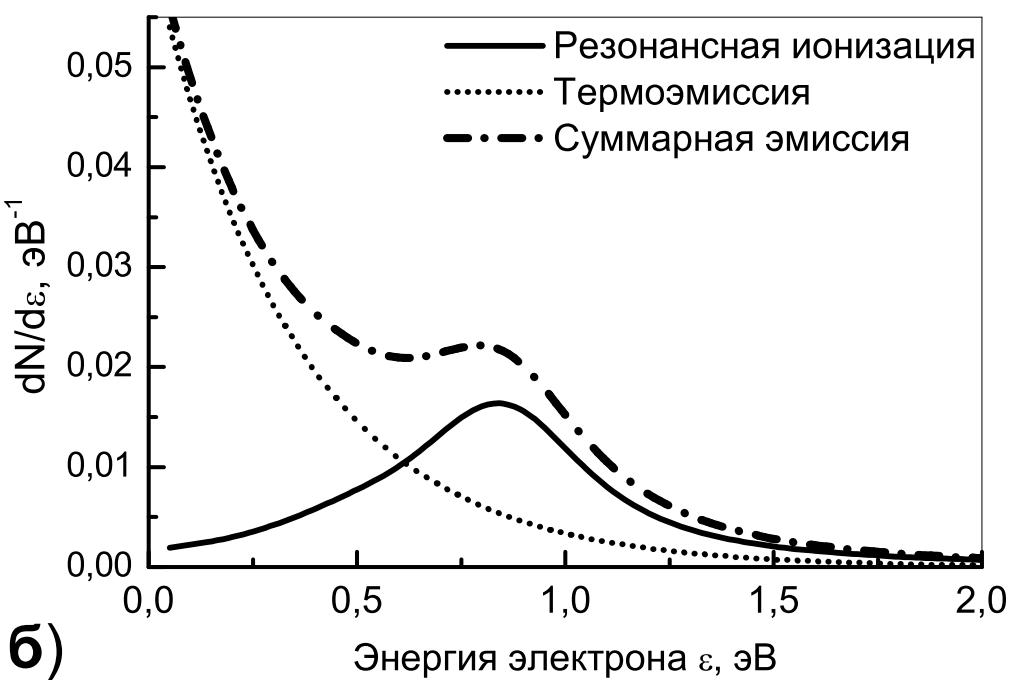
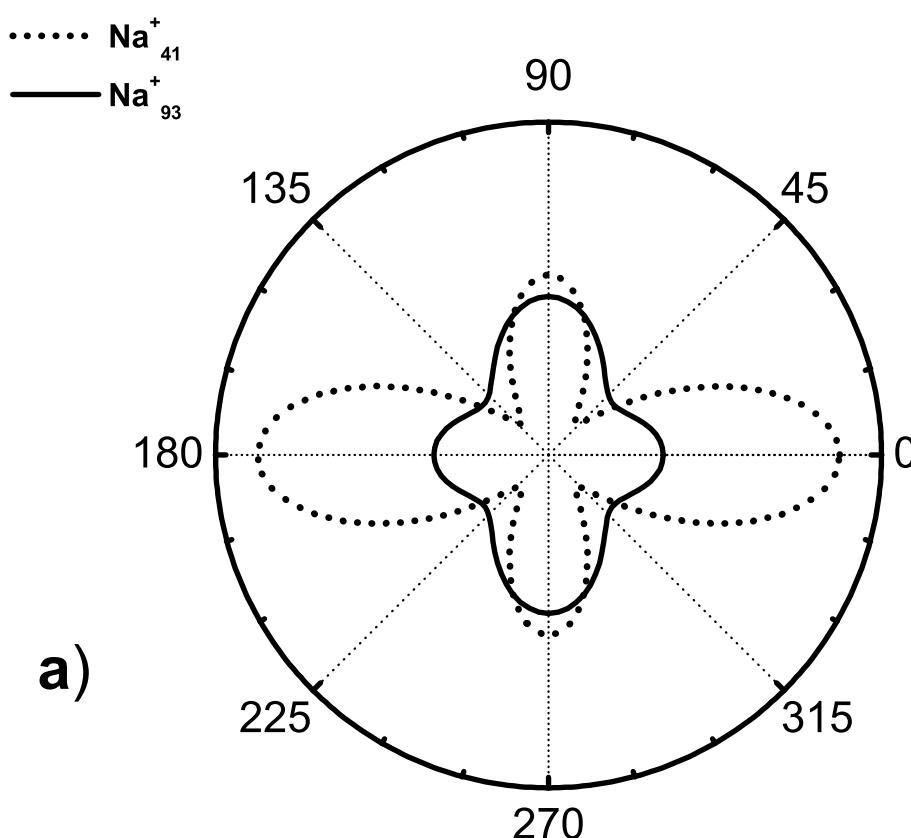


Рис. 6: (а) Угловое распределение резонансной двухплазмонной фотоэмиссии для кластеров  $Na_{41}^+$  и  $Na_{93}^+$ ; (б) энергетический спектр фотоэмиссии для кластера  $Na_{93}^+$  с учетом резонансного и термоионизационного механизмов при энергии лазерного импульса  $W = 0.18 \text{ мДж/см}^2$ .

тоэлектронов для кластеров  $Na_{41}^+$  и  $Na_{93}^+$  представлены на Рис. 6(а), где полярная ось направлена вдоль плазмонных колебаний.

В разделе 3.4 исследован процесс ионизации кластера лазерным импульсом фемтосекундной длительности и проведено сравнение резонансного и термоионизационного вкладов в сечение фотоионизации. Оказалось, что резонансная фотоионизация, помимо наличия угловой анизотропии, может проявлять себя на фоне термоэмиссии в виде резонансного максимума в энергетическом спектре фотоэлектронов, как показано на Рис. 6(б). На основании проведенного анализа оптимальных условий для наблюдения резонансной ионизации было сделано заключение, что резонансный механизм преобладает в области сравнительно низких интенсивностей лазерного излучения, причем уменьшение длительности импульса также должно приводить к возрастанию вклада резонансной составляющей.

**ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА** посвящена исследованию процессов фрагментации и релаксации коллективных возбуждений в электронной системе МК. Интерес к данной теме обусловлен недавними экспериментами, где были сделаны попытки непосредственного измерения времени затухания плазмонных колебаний в свободных кластерах натрия и получены оценки времени жизни плазмона  $\tau_p \sim 10 \div 20$  фс, за которое происходит полный распад коллективной моды на некогерентные возбужденные состояния. В данной главе были исследованы механизмы распада гармонической моды, приводящие к неадиабатическому уширению плазмонной линии. Релаксация плазмонного возбуждения в электронной системе кластера представляется происходящей в два этапа. На первом этапе происходит распад "чистой" гармонической моды на смешанные состояния с энергиями, близкими к энергии невозмущенной плазмонной моды, при котором происходит возбуждение внутренних степеней свободы. Дальнейшая релаксация электронных возбуждений, как ожидается, связана с электрон-фононным взаимодействием, в результате которого неадиабатические переходы между электронными состояниями приводят к затуханию дипольного возбуждения в системе и дают дополнительный вклад в уширение резонансных линий в спектре фотопоглощения. Для описания взаимодействия электронной системы кластера с осцилляциями ионного остова была использована динамическая модель желе, основанная на модели колебаний капли с нулевой вязкостью.

Релаксация "чистой" гармонической моды происходит за ее время жизни  $\tau_p = 1/\Gamma_p$ , где  $\Gamma_p$  - "собственная" (*intrinsic*) ширина резонансного уровня. В разделе п. 4.1 были вычислены значения  $\Gamma_p$  и соответствующие времена релаксации коллективного возбужденного состояния для ряда нейтральных кластеров натрия и их положительных ионов.

Учитывая дискретность спектра состояний  $|\Phi_\nu(\mathbf{r}')\rangle$ , не позволяющую непосредственно воспользоваться золотым правилом, при проведении численных расчетов плазмонная линия приближенно описывалась соответствующим Лоренцевым профилем с шириной  $\Gamma_p$ , в случае  $n = 1$  удовлетворяющей соотношению

$$\Gamma_p = 2\pi \sum_\nu |\langle 0, \nu | W | 1, 0 \rangle|^2 L(\Omega_{\text{ad}}, \Gamma_p) \quad (9)$$

Были проведены численные расчеты времени релаксации плазмонной моды для кластеров, содержащих 20, 40, 58 и 92 делокализованных электронов. Было показано, что взаимодействие между ЦМ и внутренними электронными возбуждениями приводит не только к смещению резонансной линии (*redshift*) по отношению к частоте "невозмущенной" гармонической моды, но и к ее существенной фрагментации. При этом как степень фрагментации, так и общее смещение сил осцилляторов оказывается больше у нейтральных кластеров, обладающих большей плотностью внутренних возбужденных состояний в области плазмонного резонанса, а также большей относительной долей *spillout* электронов за пределами ионного остова  $\delta N/N$  по сравнению с соответствующими положительными ионами. Как видно из Табл. 1, величина  $\Gamma_p$  уменьшается с увеличением размера кластера,

Кластер	$\delta N/N$	$\Gamma_p$ (эВ)	$\tau_p$ (фс)	$\sigma$ (эВ)
$Na_{20}$	0.156	0.44	1.50	0.43
$Na_{40}$	0.132	0.43	1.53	0.41
$Na_{58}$	0.103	0.40	1.65	0.34
$Na_{92}$	0.091	0.35	1.88	0.30

Кластер	$\delta N/N$	$\Gamma_p$ (эВ)	$\tau_p$ (фс)	$\sigma$ (эВ)
$Na_{21}^+$	0.130	0.41	1.65	0.40
$Na_{41}^+$	0.118	0.38	1.73	0.34
$Na_{59}^+$	0.093	0.35	1.89	0.32
$Na_{93}^+$	0.084	0.32	2.06	0.29

Таблица 1: Доля *spillout* электронов  $\delta N/N$ , собственная ширина линии  $\Gamma_p$ , время релаксации  $\tau_p = 1/\Gamma_p$  плазмонной моды и дисперсия  $\sigma$  спектра дипольных возбуждений в окрестности резонанса для нейтральных и заряженных кластеров натрия.

однако в случае кластеров, содержащих сравнительно небольшое число атомов, наблюдаются существенные отклонения от ожидаемой асимптотической зависимости  $\Gamma_p \sim 1/R_0$ , объясняемые недостаточно высокой плотностью внутренних дипольных возбуждений в окрестности гармонической моды.

Дальнейшая релаксация смешанных дипольных возбужденных состояний в класте-

рах, согласно предложенной в разделе 4.2 модели, происходит в результате электронных переходов, вызванных электрон-фононным взаимодействием. Рассмотрены переходы из оптически-возбужденных дипольных состояний во все возможные конечные состояния, сопровождаемые поглощением или испусканием фононов различной мультипольности. В первом порядке приближения скорость релаксации дипольного возбуждения с поглощением или испусканием фона на определяется согласно формуле

$$\Gamma_{\text{ep}} \approx 2\pi \sum_{\mu,j} \frac{|V_{kj}^{(\mu)}|^2}{2m_\mu \omega_\mu} \operatorname{cth}\left(\frac{\omega_\mu}{2T}\right) \rho_j(\varepsilon_k) \quad (10)$$

где  $\rho_j(\varepsilon)$  - плотность конечных состояний  $|j\rangle$  с энергией  $\varepsilon$ ,  $T$  - температура в энергетических единицах, энергии фононов  $\omega_\mu$  считаются пренебрежимо малыми по сравнению с энергиями электронных возбуждений  $\varepsilon_j$ , а  $V_{kj}^{(\mu)} = \langle k|V^{(\mu)}|j\rangle$  - матричный элемент электрон-фононного оператора для  $\mu$ -й фононной моды между начальным  $|k\rangle$  и конечным  $|j\rangle$  многочастичными электронными состояниями.

В подразделах 4.2.1 и 4.2.2 по отдельности рассмотрены вклады поверхностных (деформационных) и объемных колебаний (колебаний сжатия) ионного остова в уширение линий дипольных возбужденных состояний, образовавшихся после распада гармонического плазмонного возбуждения. Расчеты показали, что время Ландау-фрагментации гармонической моды  $\tau$  для кластеров натрия, содержащих  $10 \div 100$  атомов, составляет порядка  $1 \div 2$  фс, причем возрастает с увеличением размера кластера и уменьшения доли *spillout* электронов. Последующая релаксация дипольных возбуждений в электронной системе металлического кластера представляется как результат электрон-фононного взаимодействия, где вклад поверхностных фононов убывает с увеличением размера кластера, однако преобладает для малоразмерных систем, содержащих  $\lesssim 20$  атомов. Вклад объемных колебательных мод с ростом числа атомов  $N$  в кластере, напротив, возрастает и стремится к асимптотическому пределу при  $N \gtrsim 100$ . Экспериментальная оценка времени жизни дипольных возбуждений в окрестности плазмонного резонанса для  $Na_{93}^+$  при температуре  $T = 105$  К дает  $\tau = 10 \div 20$  фс. Расчетное значение  $\tau = 1/\Gamma_{\text{ep}}(T)$ , полученное на основании представленной модели при той же температуре для  $N = 92$  равняется 15 фс, что качественно согласуется с экспериментальными данными.

**ПЯТАЯ ГЛАВА** посвящена исследованию оптических свойств кластеров щелочных металлов, внедренных в матрицу из атомов благородного газа. В разделе п. 5.1 представлена теоретическая модель, описывающая взаимодействие электронной подсистемы

кластера с поляризуемым кристаллическим окружением на основе методов теории функционала плотности. Модель учитывает короткодействующее корреляционное отталкивание между электронами кластера и атомами окружения, с одной стороны, и их взаимное дальнодействующее поляризационное притяжение, с другой.

В рамках предложенной модели в разделе 5.2 вычислены энергии замещения  $E_{\text{ins}}$  для наиболее вероятных геометрических конфигураций внедренных одиночных атомов и кластеров натрия  $Na_2$ ,  $Na_4$  и  $Na_8$ , а также их спектры фотопоглощения. Было показано, что, по мере увеличения размера кластера и его дипольной поляризуемости,  $E_{\text{ins}}$  меняет знак при переходе от димера к тетрамеру, становясь отрицательной, и в дальнейшем продолжает убывать для основных стабильных изомеров  $Na_8$ . Таким образом, оказалось, что, начиная с некоторого размера, внедрение кластера становится энергетически выгодным для ряда стабильных конфигураций, поскольку с ростом поляризуемости МК возрастает вклад поляризационного взаимодействия между кластером и кристаллическим окружением, что обеспечивает энергетическую устойчивость системы. На Рис. 7(б,в) представлены спектры фотопоглощения в окрестности колективного резонанса для свободного  $D_{2d}$  изомера  $Na_8$  и соответствующего внедренного кластера. На верхней панели Рис. 7(а) для сравнения приведено экспериментальное сечение фотопоглощения свободного  $Na_8$  в том же интервале частот. Экспериментально наблюдаемый при конечных температурах неоднородно уширенный профиль резонансной линии, соответствующей возбуждению колективной дипольной моды, представляет собой суперпозицию вкладов основных изомеров с близкими энергиями основного состояния и трехмерной геометрической конфигурацией ионного остова, приближенной к сферической. Взаимодействие электронной подсистемы МК с окружающими атомами кристаллической матрицы приводит к изменениям в его оптическом отклике по сравнению со спектром фотопоглощения свободного кластера. При этом корреляционная и поляризационная составляющие оператора взаимодействия воз действуют на коллективное электронное возбуждение в противоположных направлениях, вызывая относительный сдвиг резонансной частоты, соответственно, в область более высоких или низких частот, в зависимости от соотношения физических параметров атомов кластера и решетки. Расчеты показали, что за счет частичной взаимной компенсации вкладов двух конкурирующих взаимодействий, изменения в спектре фотопоглощения кластера в окружении кристаллической решетки остаются незначительными, что позволяет использовать спектроскопию внедренных кластеров для анализа оптических свойств их свободных аналогов. При этом модель позволяет предсказывать возможные изменения в спектре внедренного кластера, которые произойдут при замене атомов кластера или

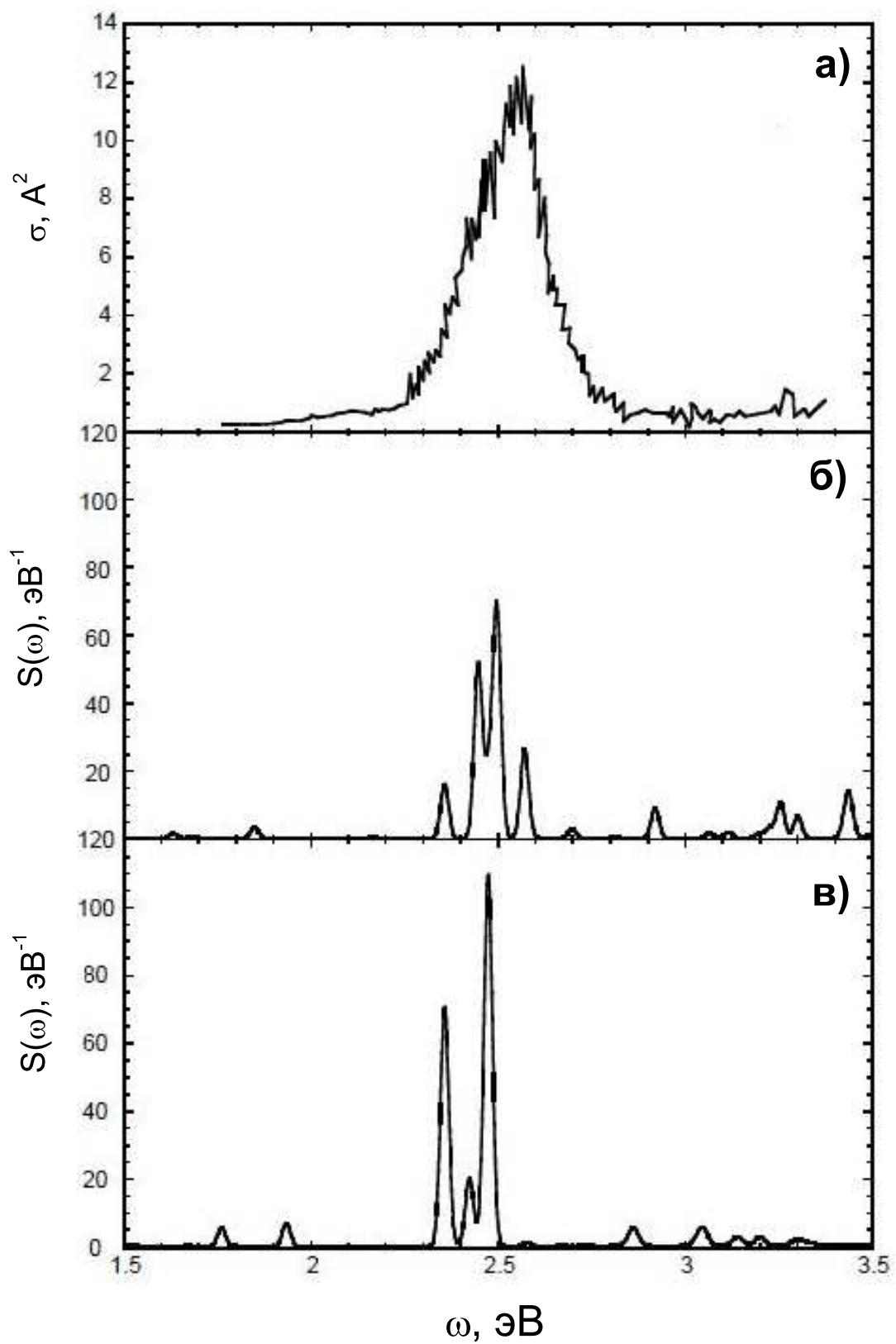


Рис. 7: (а) Экспериментальное сечение фотопоглощения свободного кластера  $\text{Na}_8$ , (б) расчетный дипольный отклик свободного  $\text{Na}_8$  и (в) дипольный отклик внедренного кластера  $\text{Na}_8\text{Ar}_{1396}$  для изомера  $D_{2d}$ .

окружения другими элементами. Так, увеличение поляризуемости кластера и окружающих атомов приводит к преобладанию поляризационной компоненты и, как следствие, к смещению резонансного пика влево с одновременным усилением доминирующей линии за счет перераспределения сил осцилляторов между коллективной модой и ближайшими сателлитами.

В **ШЕСТОЙ ГЛАВЕ** представлен новый теоретический подход к расчету возбужденных состояний молекул, учитывающий нелокальность обменного взаимодействия в электронной системе и неадиабатический (частотно-зависимый) характер обменной компоненты ядра в уравнении TDDFT в рамках формализма теории функционала плотности. Обменное взаимодействие между электронами системы учитывалось с использованием орбитально-зависимого функционала (ODF) обменной энергии при помощи *exchange only* оптимизированного эффективного потенциала (OEP-EXX). Было показано, что использование OEP-EXX с высокой точностью обеспечивает идентичность Хартри-Фоковского (HF) и OEP-EXX Слэтеровских детерминантов, описывающих многочастичную волновую функцию системы, и позволяет осуществлять взаимное унитарное преобразование между HF и OEP-EXX одночастичными орбиталями. С целью обеспечения устойчивости решения задачи линейного отклика, вместо традиционного уравнения для вариации электронной плотности в разделе 6.3 предложена альтернативная форма уравнения TDDFT относительно эффективного потенциала.

В разделе 6.4 проведено аналитическое исследование связи между подходами, основанными на методах квантовой теории многих тел и теории функционала плотности с орбитально- зависимым точным обменным потенциалом. Было показано, что уравнение RPAE путем унитарного преобразования может быть трансформировано в эквивалентное уравнение TDEXX, основанное на использовании OEP-EXX одночастичного базиса и при этом имеющее тот же набор собственных чисел. Таким образом, локальный OEP-EXX потенциал дает возможность воспроизводить результаты расчетов спектров возбужденных состояний, полученных на основе RPAE с учетом нелокального обменного взаимодействия, оставаясь в рамках DFT. Далее в п. 6.4.2 было теоретически доказано, что можно добиться совпадения собственных чисел уравнений RPAE и TDDFT-EXX с частотно- зависимым ядром при условии правильного выбора частоты как параметра обменной компоненты ядра, и были определены условия, при которых энергии возбужденных состояний молекул в рамках TDDFT-EXX оказываются близкими к значениям, полученным на основе RPAE. Важная роль нелокального обменного взаимодействия проявилась при иссле-

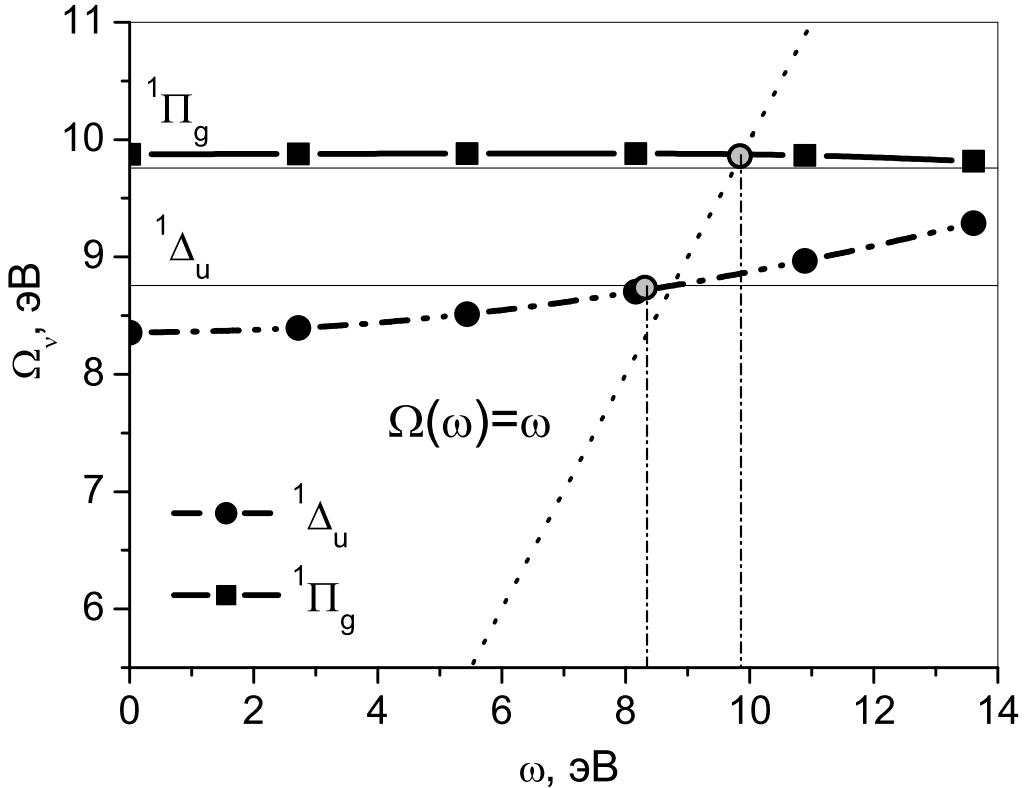


Рис. 8: Зависимости от частоты  $\omega$  как параметра TDDFT-EXX ядра для энергий двух возбужденных состояний  $^1\Delta_u$  и  $^1\Pi_g$  молекулы  $N_2$ .

довании возбужденных состояний с переносом заряда, для которых волновые функции начального и конечного состояний системы практически не перекрываются. Новый подход продемонстрировал хорошее согласие с результатами RPAE расчетов и, в отличие от "традиционных" TDDFT методов, основанных на использовании локального обменно-корреляционного функционала, обеспечил правильную асимптотическую зависимость частоты перехода от расстояния между фрагментами молекулы. В разделе 6.5 проведен анализ результатов TDDFT-EXX при различных значениях частоты ядра для возбужденных состояний в молекулах. Проведенные расчеты для систем  $H_2CO$ ,  $HeBe$ ,  $C_2H_4$ ,  $He_2$  и  $N_2$  показали, что учет нелокального обменного взаимодействия между электронами в сочетании с использованием локального орбитально-зависимого эффективного обменного потенциала (OEP-EXX) и частотно-зависимым ядром уравнения TDDFT-EXX обеспечивает хорошее согласие полученных результатов с данными RPAE. При этом оказалось, что, в отличие от расчетов коллективных возбуждений в МК, где при линейном режиме фотопоглощения смещение электронной плотности относительно положения равновесия

сравнительно невелико и оба подхода, основанные на приближении Хартри-Фока и на Приближении Локальной Плотности, приводят к качественно близким данным для оптических спектров в окрестности плазмонного резонанса, в случае возбужденных состояний с переносом заряда (*Charge Transfer excitations*) в молекулах наблюдается принципиальное различие между подходами, особенно заметно проявляющееся с ростом расстояния между центрами локализации начального и конечного состояний.

Важно обратить внимание, что предложенный в данной работе подход к расчету спектров возбужденных состояний справедлив не только для СТ переходов. В качестве примера применения TDDFT-EXX к возбужденным состояниям молекул, не являющимся СТ возбуждениями, приведен расчет двух наименее возбужденных состояний  $^1\Delta_u$  и  $^1\Pi_u$  молекулы азота  $N_2$ . На Рис. 8 представлены значения энергий  $^1\Delta_u$  и  $^1\Pi_u$  состояний, полученные на основе TDDFT-EXX метода при различных значениях частоты  $\omega$  как параметра ядра. Как видно из рисунка, значения частот хорошо согласуются с результатами TDHF расчета, показанными тонкими сплошными линиями, для обоих переходов. Достоинство предложенного TDDFT-EXX метода состоит в том, в что он сохраняет возможность учета нелокального характера межэлектронного взаимодействия и, таким образом, позволяет корректно описывать возбужденные состояния, оставаясь при этом в рамках формализма теории функционала плотности, обладающего высокой численной эффективностью и сравнительной простотой реализации.

В **ЗАКЛЮЧЕНИИ** сформулированы основные выводы работы.

## Цитируемая литература:

1. Kreibig U., Wollmer M., Optical Properties of Metal Clusters. Springer Series in Physics. - Berlin, Springer Verlag, 1995 - 532 P.
2. Haberland H. (Editor), Clusters of Atoms and Molecules, Vol. I,II, Springer Series in Chemical Physics, Vol.52,56 - Berlin, Springer Verlag, 1994.
3. Jortner J., Rao C.N.R., Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions // Pure Appl.Chem., 2002 - Vol.74 - P.1491-1506.
4. Jena P., Castleman A.W., Clusters: A bridge across the disciplines physics and chemistry // Proc.Nat.Sci.Acad., 2006 - Vol.103 - P.10560-10569.
5. de Heer W.A., The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models // Rev.Mod.Phys., 1993 - Vol.65 - P.611-676.

6. de Heer W.A., Knight W.D., Clemenger K., Shell structure of alkali metal clusters // Solid St.Phys.: Advances in Research and Applications, 1987 - Vol.40 - P.93-98.
7. Wang C.R.C., Pollack S., Cameron D., Kappes M.M., Optical absorption spectroscopy of sodium clusters as measured by collinear beam photodepletion // J.Chem.Phys., 1993 - Vol.93 - P.3787-3801.
8. Brack M., The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches // Rev.Mod.Phys., 1993 - Vol.65 - P.677-732.
9. Madjet M., Guet C., Johnson W.R., Comparative study of exchange-correlation effects on the electronic and optical properties of alkali-metal clusters // Phys.Rev.A, 1995 - Vol.51 - P.1327-1339.
10. Schmidt M., Haberland H., Optical spectra and their moments for sodium clusters,  $\text{Na}_n^+$ , with  $3 \leq n \leq 64$  // Eur.Phys.J.D, 1999 - Vol.6 - P.109-118.
11. Şentürk S., Connerade J.-P., Burgess D.D., Mason N.J., Enhanced electron capture by metallic clusters // J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys., 2000 - Vol.33 - P.2763-2774.
12. Dreuw A., Head-Gordon M., Single-reference an initio methods for the calculation of excited states of large molecules // Chem.Rev., 2005 - Vol.105 - P.4009-4037.

### **Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

1. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А., Жижин М.Л., Электронная структура и адиабатические колебания металлических кластеров // Письма в ЖЭТФ, 1993 - Т.58 - с.649-655.
2. Kharchenko V.A., Ivanov V.K., Ipatov A.N., Zhyzhin M.L., Size dependence of electronic structure and new type of collective vibrations in small metal clusters // Phys.Rev.A, 1993 - Vol.50 - P.1459-1464.
3. Иванов В.К., Харченко В.А., Ипатов А.Н., Жижин М.Л., Оптимизированная модель "желе" для металлических кластеров // Письма в ЖЭТФ, 1994 - Т.60 - с.345-351.
4. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А., Оптимизированная модель "желе" для металлических кластеров с экранированным кулоновским взаимодействием // ЖЭТФ, 1996 - Т.109 - с.902-916.
5. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А., Оптимизированная модель "желе" для кластеров с экранированным кулоновским взаимодействием // Известия РАН. Серия

- физическая, 1996 - Т.60 - с.43-48.
6. Ivanov V.K., Ipatov A.N., Correlations in Clusters and Related Systems. New Perspectives on the Many-Body problem. Ed. Connerade J.-P., Singapore, World Scientific Publishing, 1996 - P.141-167.
  7. Агапьев Б.Д., Иванов В.К., Ипатов А.Н., Упругое рассеяние медленных электронов на металлических кластерах // Известия РАН. Серия физическая, 1996 - Т.60 - с.7-13.
  8. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Оптимизированная модель "желе" для кластеров с экранированным кулоновским взаимодействием // Известия РАН. Серия физическая, 1997 - Т.61 - с.1795-1807.
  9. Gerchikov L.G., Ipatov A.N., Solov'yov A.V., Many-body treatment of electron inelastic scattering on metal clusters // J.Phys.B, 1997 - Vol.30 - P.5939-5959.
  10. Ipatov A.N., Ekardt W., Pacheco J.M., Effects of geometry in the elastic scattering of electrons by C<sub>60</sub> molecules // J.Phys.B, 1998 - Vol.31 - P.L511-L517.
  11. Ipatov A.N., Ivanov V.K., Agap'ev B.D., Ekardt W., Exchange and polarization effects in elastic electron scattering by metallic clusters // J.Phys.B, 1998 - Vol.31 - P.925-934.
  12. Ipatov A.N., Connerade J.-P., Gerchikov L.G., Solov'yov A.V., Electron attachment to metallic clusters // J.Phys.B, 1998 - Vol.31 - P.L27-L34.
  13. Connerade J.-P., Gerchikov L.G., Ipatov A.N., Solov'yov A.V., Polarization effects in electron attachment to metallic clusters // J.Phys.B, 1998 - Vol.31 - P.877-894.
  14. Connerade J.-P., Ipatov A.N., Centrifugal barrier effects in metallic clusters, J.Phys.B, 1998 - Vol.31 - P.2429-2436.
  15. Ipatov A.N., Ivanov V.K., Agap'ev B.D., Many-particle effects in atomic clusters. In "Physics of clusters". Eds. Lakhno V.D. and Chuev G.N., Singapore, World Scientific Publishing, 1998 - P.224-273.
  16. Ipatov A.N., Connerade J.-P., Positronic ions of metallic clusters // J.Phys.B, 1998 - Vol.31 - P.L273-L279.
  17. Gerchikov L.G., Ipatov A.N., Solov'yov A.V., Greiner W., Excitation of multiple plasmon resonances in clusters by fast electron impact // J.Phys.B, 1998 - Vol.31 - P.3065-3077.
  18. Gerchikov L.G., Ipatov A.N., Solov'yov A.V. Many-body treatment of photon emission process in electron-cluster collisions // J.Phys.B, 1998 - Vol.31 - P.2331-2341.

19. Gerchikov L.G., Ipatov A.N., Polozkov R.G., Solov'yov A.V., Surface and volume plasmon excitations in electron inelastic scattering on metallic clusters // Phys.Rev.A, 2000 - Vol.62 - P.043201.1-043201.8.
20. Gerchikov L.G., Ipatov A.N., Solov'yov A.V., Greiner W., Non-adiabatic electron-ion coupling in dynamical jellium model for metal clusters // J.Phys.B, 2000 - Vol.33 - P.4905-4926.
21. Connerade J.-P., Gerchikov L.G., Ipatov A.N., Şentürk S., Resonance effects in inelastic scattering of low-energy electrons from metallic clusters // J.Phys.B, 2000 - Vol.33 - P.5109-5120.
22. Gerchikov L.G., Guet C., Ipatov A.N., Relaxation of optical excitations in metal clusters due to the electron-phonon interaction // Phys.Rev.A, 2001 - Vol.65 - P.013201.1-013201.6.
23. Gerchikov L.G., Guet C., Ipatov A.N., Multiple plasmons and anharmonic effects in small metallic clusters // Phys.Rev.A, 2002 - Vol.66 - P.053202.1-053202.8.
24. Gerchikov L.G., Ipatov A.N., Ionization of metallic clusters via multi-plasmon excitation // J.Phys.B, 2003 - Vol.36 - P.1193-1204.
25. Ipatov A.N., Suraud E., Reinhard P.-G., A microscopic study of sodium cluster deposition on an insulating surface // Int.J.Mol.Sci., 2003 - Vol.4 - P.301-311.
26. Ipatov A.N., Reinhard P.-G., Suraud E., Velocity dependence of metal cluster deposition on an insulating surface // Eur.Phys.J. D, 2004 - Vol.30 - P.65-70.
27. Gerchikov L.G., Guet C., Ipatov A.N., Nonlinear photoabsorption in metallic clusters // Isr.J.Chem., 2004 - Vol.44 - P.205-209.
28. Gervais B., Giglio E., Jaquet E., Ipatov A.N., Reinhard P.-G., Suraud E., Simple DFT model of clusters embedded in rare gas matrix: Trapping sites and spectroscopic properties of Na embedded in Ar // J.Chem.Phys., 2004 - Vol.121 - P.8466-8480.
29. Gervais B., Giglio E., Jaquet E., Ipatov A.N., Reinhard P.-G., Fehrer F., Suraud E., Spectroscopic properties of Na clusters embedded in a rare-gas matrix // Phys.Rev.A, 2005 - Vol.71 - P.015201.1-015201.4.
30. Gervais B., Giglio E., Ipatov A., Douady J., Effective numerical method for theoretical studies of small atomic clusters // Comp.Mat.Sci., 2006 - Vol.35 - P.359-365.
31. Fehrer F., Reinhard P.-G., Suraud E., Giglio E., Gervais B., Ipatov A.N., Linear and non-linear response of embedded Na clusters // Appl.Phys.A - Materials Science and

Processing, 2006 - Vol.82(1) - P.151-159.

32. Ipatov A.N., Gerchikov L.G., Guet C., Resonant photoabsorption of metallic clusters in a strong laser field // J.Comp.Mat.Sci., 2006 - Vol.35 - P.347-353.
33. Ипатов А.Н., Резонансное рассеяние электронов на металлических кластерах // НТВ СПбГУ, 2008 - Т.6 - с.42-51.
34. Heßelmann A., Ipatov A.N., Görling A., Charge-transfer excitation energies with a TDDFT method suitable for orbital-dependent exchange-correlation kernels // Phys.Rev.A, 2009 - Vol.80 - P.012507.1-012507.6.
35. Gimon T., Ipatov A.N., Heßelmann A., Görling A., Qualitatively correct charge transfer excitation energies in time-dependent density functional theory due to the exact exchange Kohn-Sham eigenvalue differences // J.Chem.Theor.Comp., 2009 - Vol.5 - P.781-785.
36. Ипатов А.Н., Нелинейное резонансное фотопоглощение металлическими кластерами в сильном лазерном поле // НТВ СПбГУ, 2009 - Т.1 - с.17-28.
37. Ипатов А.Н., Взаимодействие микроскопических кластеров щелочных металлов с поверхностью диэлектрика // НТВ СПбГУ, 2009 - Т.2 - с.83-94.
38. Ипатов А.Н., Релаксация коллективных возбуждений в металлических кластерах // НТВ СПбГУ, 2009 - Т.3 - с.41-55.
39. Ипатов А.Н., Оптические свойства металлических кластеров, внедренных в кристаллическую матрицу из атомов благородного газа // НТВ СПбГУ, 2009 - Т.4 - с.85-98.
40. Ипатов А.Н., Расчет возбужденных состояний молекул при помощи метода теории функционала плотности с орбитально-зависимым неадиабатическим обменным ядром // ЖЭТФ, 2010 - Т.137 - с.226-240.
41. Ipatov A.N., Heßelmann A., Görling A., Molecular spectra calculations within the TDDFT approach with the non-adiabatic exact exchange kernel // Int.J.Quant.Chem., 2010 - Vol.110 - P.2202-2220.
42. Görling A., Ipatov A.N., Götz A., Heßelmann A., Density-functional theory with orbital-dependent functionals: exact-exchange Kohn-Sham and Density-Functional response methods // Z.Phys.Chem., 2010 - Vol.224 - P.325-342.