

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
(повне найменування інституту, факультету)

Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки
(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

Магістр

(ступінь вищої освіти)

на тему: Електронний спектр металевої наночастинки
(назва теми)

Виконав (ла): студент (ка) II курсу, групи БКз-313м

Спеціальності 176 «Мікро- та наносистемна

(код і найменування спеціальності)

техніка

Освітня програма (спеціалізація)

Мікро-та наноелектронні прилади і пристрої

СЛІПКО О.В.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник ПОГОСОВ В. В.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Рецензент ПРАВДА М. І.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки
Ступінь вищої освіти Магістр
Спеціальність 176 Мікро- та наносистемна техніка
(код і найменування)
Освітня програма (спеціалізація) Мікро та наноелектронні прилади і пристрої
(назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ІБтаН
Андрій КОРОТУН
« _____ » _____ 20__ року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЕКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)

СЛІПКА Олексія Вікторовича
(ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Електронний спектр металевої наночастинки
Electronic spectrum of metal nanoparticles

керівник проекту (роботи) д. ф.-м. н., професор ПОГОСОВ Валентин
Вальтерович

(науковий ступінь, вчене звання, ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

затверджені наказом закладу вищої освіти від « 5 » грудня 2024 року №507

2. Строк подання студентом проекту (роботи) 23.12.24

3. Вихідні дані до проекту (роботи) Проведення розрахунків спектрів
прямокутних та сферичних симетриях для порівняння розрахунків.
Рекомендована та довідникова література, техзавдання.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Визначення спектрів електронів провідності для різноманітної
симетрії металевих кластерів та визначення деяких властивостей кластерів

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових графіків,
кількість слайдів)

Презентація доповіді в MS PowerPoint (12 слайдів).

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
1-3	ПОГОСОВ В.В., професор каф. ІБтаН	15.10.2024	05.12.2024
Нормо-контроль	КОРОЛЬКОВ Р.Ю., доцент каф. ІБтаН		08.12.2024

7. Дата видачі завдання « 15 » жовтня 2024 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Збір і аналіз інформації про електронний спектр металевої наночастинки	15.10.24 – 05.11.24	Виконано
2	Систематизація літературних даних	05.10.24 – 10.11.24	Виконано
3	Складання і затвердження наукового та технічного завдання	10.10.24 – 15.11.24	Виконано
4	Формування та уточнення наукового завдання	15.10.24 – 17.11.24	Виконано
5	Розрахунок спектрів електронів провідності і визначення спектрів властивостей кластерів	17.10.24 – 20.11.24	Виконано
6	Аналіз розрахунків, порівняння різних варіантів розрахованих даних спектрів електронів провідності	20.10.24 – 25.11.24	Виконано
7	Оформлення ПЗ	25.10.24 – 31.11.24	Виконано

Студент(ка)

_____ (підпис)

Олексій СЛІПКО

(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Керівник проекту (роботи)

_____ (підпис)

Валентин ПОГОСОВ

(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

АНОТАЦІЯ

Пояснювальна записка до магістерської роботи: 99 с., 33 рис., 25 джерел.

МЕТАЛЕВІ КЛАСТЕРИ, СПЕКТР, ЕЛЕКТРОН ПРОВІДНОСТІ,
ІЗОТРОПНИЙ ОСЦИЛЯТОР, ФОТОІОНІЗАЦІЯ, ПОТЕНЦІАЛИ ІОНІЗАЦІЇ

Мета роботи: порівняння різних варіантів розрахунків спектрів електронів провідності для різноманітної симетрії металевих кластерів та визначення за допомогою розрахованих спектрів деяких властивостей кластерів.

Об'єкт дослідження: кластери золоту, натрію та алюмінію

Методи дослідження: проведення розрахунків у прямокутних та сферичних симетриях

Результати: експериментально досліджено спектри електронів провідності та визначення властивостей кластерів.

Рекомендації щодо впровадження: побудована проста аналітична теорія розмірного квантування електронного спектру для кластерів у формі паралелепіпеда і сфери. Модель дозволяє, не вдаючись до складних самоузгоджених обчислень для кластерів різної симетрії розрахувати реалістичний спектр заряджених кластерів золота і натрію.

ABSTRACT

Explanatory note to the master's thesis: 99 pages, 33 figures, 25 references.

METAL CLUSTER, SPECTRUM, ELECTRON CONDUCTION, ISOTROPIC OSCILLATOR, PHOTOIONIZATION, IONIZATION POTENTIALS

The purpose of the work: comparison of various options for calculating the spectra of conduction electrons for various symmetries of metal clusters and determination of some cluster properties using the calculated spectra.

Research object: gold, sodium and aluminum clusters

Research methods: calculations in rectangular and spherical symmetries

Results: the spectra of conduction electrons and the determination of cluster properties were experimentally investigated.

Recommendations for implementation: a simple analytical theory of the dimensional quantization of the electron spectrum for clusters in the form of a parallelepiped and a sphere was constructed. The model allows, without resorting to complex self-consistent calculations for clusters of different symmetries, to calculate the realistic spectrum of charged clusters of gold and sodium.

ЗМІСТ

Вступ.....	8
1 Прості металеві кластери.....	9
1.1 Оболонкова модель для простих металевих кластерів.....	12
1.1.1 Оболонкова модель для сферичних кластерів.....	13
1.1.2 Еліпсоїдна оболонкова модель Клеменгера-Нільсона.....	15
1.1.3 Форми кластерів в еліпсоїдній оболонковій моделі.....	16
1.1.4 Структура енергетичних рівнів.....	18
1.1.5 Зв'язані рівні енергії кластера.....	20
1.2 Фотоіонізація і потенціал іонізації.....	21
1.2.1 Експериментальні методи.....	22
1.2.2 Фотоіонізація в кластерах.....	23
1.2.3 Спектри ефективності фотоіонізації і їх інтерпретація.....	26
1.2.4 Експериментальні потенціали іонізації.....	28
1.2.4.1 Кластери Лугу.....	28
1.2.4.2 Кластери алюмінію і індію.....	30
1.2.4.3 Срібні кластери.....	32
1.2.5 Порівняння провідної металеві сфери і напівкласичної моделей.....	33
1.2.6 Подальше порівняння з теорією.....	36
1.3 Оболонкова модель для металевого кластера.....	38
1.3.1 Тривимірний ізотропний осцилятор.....	38
1.3.2 Еліпсоїдна оболонкова модель.....	40
1.3.2.1 Модель Клеменгера-Нільсона.....	40
1.3.2.2 Еліпсоїдні спотворення.....	43
2 Формування проблеми визначення енергетичного спектру.....	45
2.1 Аналіз моделей.....	45
2.1.1 Частинка в потенційному полі. Прямокутні координати. Загальний розгляд проблеми.....	45
2.1.2 Нескінченно високий потенціальний бар'єр.....	47
2.1.3 Потенційна яма кінцевої глибини.....	49
2.2.1 Частинка в центрально-симетричному потенційному полі. Загальний розгляд проблеми.....	56
2.2.2 Нескінченно глибока сферична прямокутна яма.....	65
2.2.3 Сферична прямокутна яма кінцевої глибини.....	67
3 Розрахунок енергетичного спектру. Застосування до прикладних задач.....	71
3.1 Розрахунок спектрів в прямокутних координатах.....	72
3.1.1 Розрахунок в нескінченно глибокій ямі.....	73
3.1.2 Розрахунок в обмеженій ямі.....	75
3.2 Розрахунок спектру в сферичних координатах.....	77
3.2.1 Розрахунок в нескінченній ямі.....	77

3.2.2 Розрахунок в обмеженій ямі	82
3.3 Аналіз спектрів отриманих для різної геометрії потенціалу.....	85
3.4 Розрахунок впливу геометрії потенційної ями на іонізаційний та хімічний потенціали.....	86
3.4.1 Розмірна залежність потенціалу іонізації	86
3.4.2 Хімічний потенціал	91
3.4.3 Знаходження магічних чисел	93
Висновки	95
Перелік джерел посилання	97

ВСТУП

Останнім часом широкий розвиток отримали такі напрямки фізики як нанотехнологія і наноелектроніка, в яких процеси, протікаючі в об'єктах нанометрового розміру, досить сильно відрізняються від об'ємних.

На даний момент дослідникам в області наноелектроніки для своєї практичної мети необхідно знати структуру енергетичних спектрів кластерів, квантових крапок, квантових ниток і інших нанорозмірних структур. Така необхідність викликана, істотним впливом в таких системах квантових ефектів.

Зараз існує достатньо велика кількість методів розрахунку спектру в низькорозмірних системах: шляхом самоузгоджених розрахунків желе, з використанням моделей Клеменгера-Нільсона і Кара-Парінілло. Самоузгоджені розрахунки желе дають високу точність, але, одночас, досить складні. Натомість, моделі Клеменгера-Нільсона і Кара-Парінілло дають меншу точність, але декілько спрощують розрахунки.

Проте, для якісних досліджень не обов'язково розраховувати спектри по таким складним моделям, оскільки часто не можна точно врахувати вплив всіх чинників.

В даній роботі ми досліджуємо вплив геометрій, розрахованих в сферичних і прямокутних координатах, на структуру спектру.

Для досягнення поставленої мети передбачається рішення наступних задач:

- 1) Ознайомитися з існуючими методами розрахунку спектрів;
- 2) Розрахувати енергетичні спектри кластерів в прямокутних координатах для нескінченно глибокої і обмеженої ями;
- 3) Розрахувати енергетичні спектри кластерів в сферичних координатах для нескінченно глибокої і обмеженої ями;
- 4) Перевірити на правомірність використання отриманих результатів. Порівняння з експериментальними даними магічних чисел;
- 5) Розрахувати розмірну залежність потенціалу іонізації та залежність потенціалу іонізації від форми кластеру, а фактично від ширини ями;
- 6) Розрахувати розмірну залежність хімічного потенціалу.

1 ПРОСТІ МЕТАЛЕВІ КЛАСТЕРИ

На сучасному етапі мініатюризації електронних пристроїв, збільшується потреба в розумінні властивостей металевих структур нанометрового розміру. Металеві кластери – це частинки, що складаються з групи атомів: від двох в двоатомній молекулі до декількох тисяч в зв'язаних комплексах.

Потрібно помітити, що металеві кластери не є якимсь новим об'єктом дослідження. Ще середньовічні майстри для створення забарвлених стекол застосовували спеціальні добавки, що містять метал. Фактично ж, перші дослідження були проведені Релеєм, який встановив, що колір забарвлених стекол визначається розсіянням світла на Рисеньких металевих частинках, упродовженні в скло. Його роботу, з докладним електродинамічним трактуванням продовжив Майя (Mie). Починаючи з цими ранніми дослідженнями і до 1970-их, багато робіт по металевих кластерах торкалися саме електромагнітних властивостей систем металеві частинки-скло.

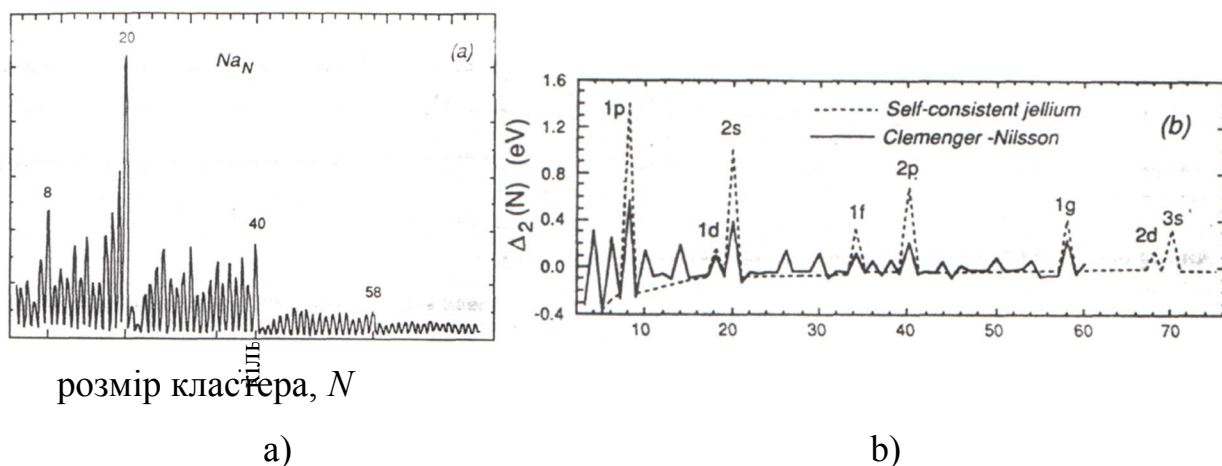
В 1960-их і 1970-их, були розроблені нові способи отримання кластерів в газовій фазі, що містять всього декілька атомів (Роббінс (Robbins)). Виявилось, що ці частинки риси властивості, які були не зв'язані з об'ємом. Властивості таких кластерів не були зовсім схожі на властивості об'ємного середовища, оскільки для таких дуже малих частинок важливу роль грає поверхня. Навіть для кластера, що містить 1000 атомом, майже четверть атомів лежить на його поверхні, що приводить до істотної зміни його властивості в порівнянні з властивостями об'ємного середовища.

Унаслідок того, що значна частина атомів лежить на поверхні, опис кластерів, упродовженні в матрицю, приводить до додаткових труднощів. З цієї причини знання властивостей ізольованих кластерів фіксованих розмірів в газовій фазі є важливим кроком до опису кластерів, упродовженні в матрицю. Подібні міркування привели до появи нової, інтенсивно розвивається області фізики – кластерній фізиці.

До початку 1980-их кластери в основному розглядали як Рисенькі

молекули. Було Рисо причин припускати, що зразки різних розмірів і матеріалів можуть мати загальні властивості. Як і при розгляді молекул, вважалося, що кожний кластер має свої унікальні властивості. Дійсно, у той час найбільш ретельно вивчалися дуже Рисенькі кластери, що мають лише декілька десятків атомів, тому ніякого зв'язку в експериментах не спостерігалось. Вважалося, що властивості більш крупних частинок подібні об'ємним, а поверхня розсіює електрони безладно. Таким чином, застосовуючи статистичний підхід, складна молекулярна електронна структура могла бути описаний як об'ємна.

Ситуація змінилася в кінці 1983, коли група В. Кнайта (Knight's) отримала кластери лужних металів, що містять більше 100 атомів. Приблизно в цей же час стало зрозуміло, що електронна структура цих кластерів свідчить про сферичну форму потенційної ями, в якій знаходяться електрони кластера. Цей фундаментальний висновок витікає з порівняння експериментального виду спектру розподілу кластерів, зображеного на рис. 1.1, з теоретичним, розрахованим на основі сферично-симетричній моделі желе, в якій кластер представляється позитивно зарядженою сферою, наповненою електронами.



а) з експериментів Кнайта; б) теоретичні розрахунки: пунктирна лінія - з використанням потенціалу Вуда-Саксона; суцільна лінія - використовуючи еліпсоїдну оболонкову модель (Клеменгера-Нільсона).

Рисунок 1.1 - Спектр розподілу кластерів Na_n :

На сьогоднішній день вже відомо, що такі характерні особливості спектрів розподілу зберігаються до дуже великих розмірів: оболонкова електронна структура спостерігається навіть у кластерів, що містять декілька тисяч атомів.

Оболонкова структура спостерігалася в багатьох кластерних системах як простих, так і благородних металів. Дослідження таких фізичних величин як потенціал іонізації, поляризованість, колективне збудження тощо лише підтвердили оболонкову модель кластерів.

Втім, представлення кластера у вигляді сфери є відповідним наближенням тільки для зразків з повністю заповненими електронними оболонками. Для кластерів з не повністю заповненими оболонками сферична форма є нестійкою, унаслідок розтягування, яке дає ефект Джона-Тейлера. Більш сучасні самоузгоджені моделі можуть враховувати цей ефект, хоча ще в 1985 році Клеменгер не вдаючись до самоузгоджених розрахунків зміг його врахувати. Звернувши увагу на схожість кластерів з ядрами, він адаптував модель деформації ядерних оболонок Нільсона (1955) до лужних кластерів і знайшов, що практично вся структура експериментального спектру на рис. 1.1 може бути описаний цією моделлю.

Основа спрощуючої ідеї при описі кластера полягає у використуванні адіабатичного наближення, згідно якому ядра атомів, що входять до складу кластера, можна вважати нерухомими. Це припущення засновано на тому, що маса ядра набагато більше, ніж маса електронів. З цієї причини ядра рухаються набагато повільніше за електрони. Однієї з основних моделей, що використовується для розрахунку електронних властивостей металевих кластерів, є модель желе. Згідно цієї моделі, реальний розподіл позитивно заряджених ядер в кластерах можна замінити позитивним однорідним фоном, в потенціалі якого рухаються електрони. Така модель в точності відповідає моделі атома Томсона.

Не дивлячись на зроблені спрощуючі припущення, дана модель все ще є дуже складною для точного вирішення, оскільки для цього необхідно вирішити багатоелектронне рівняння Шредингера. Наступний рішучий крок може бути зроблений, якщо відмовитися вирішувати багатоелектронну задачу або

відповідні самоузгоджені одноелектронні задачі Хартрі і Хартрі-Фока. Натомість можна розглянути одноелектронну задачу з ефективним одноелектронним потенціалом, підбираючи його емпірично так, щоб описати максимальне число експериментальних фактів. Якщо як такий ефективний потенціал вибрати сферично-симетричний потенціал, то рішення рівняння Шредінгера для широкого набору різних типів такого потенціалу автоматично приводить до оболонкової структури електронних рівнів кластерів.

1.1 Оболонкова модель для простих металевих кластерів

В простих одновалентних металах електрони в зоні провідності поведуться подібно вільним частинкам, а поверхня Фермі є майже ідеальною сферою. Наприклад, в натрії відхилення від абсолютно сферичної форми майже непомітні. Беручи це в увагу, модель желе повністю нехтує структурою іонного остову, замінюючи його однорідним позитивним фоном. Такий підхід привів до цінного розуміння електронної структури об'єму металів. Природньо, поверхня вимагає спеціального розгляду. Проте, навіть найпростіше припущення, засноване на різкому обриві позитивного заряду на поверхні, дає прийнятний опис електронних властивостей. В порівнянні з докладним описом іонного остову переваги такого підходу очевидні – фізика процесів, що відбуваються, стає більш прозорою.

Ці міркування виправдовують використання моделі желе для опису металевих кластерів. Хоча потрібно відзначити, що для кластерів, що містять лише декілька атомів, результати такого опису ніколи не були достатньо точними.

В цій роботі модель желе використовуватися не буде, тому детально ми її не розглядаємо. Звернемося до іншого напівемпіричного підходу, заснованого на моделі Зоммерфельда. На відміну від обчислень моделі желе, де потенціал виходить з самоузгоджених процедур, модель Зоммерфельда використовує

готові, як правило, прості ефективні одночастинкові потенціали (наприклад, сферично симетрична прямокутна яма).

Такий підхід дозволяє без використання трудомістких розрахунків якісно описувати багато властивостей простих металевих кластерів, а також забезпечує розуміння фундаментальних фізичних процесів, що протікають у низькорозмірних системах.

1.1.1 Оболонкова модель для сферичних кластерів

Спектр розподілу кластерів на рис. 1.1 підтверджує, що валентні електрони найнижчого рівня в кластерах натрію незалежні і обмежені сферично симетричним потенціалом. Такий потенціал автоматично викликає сферичну структуру оболонки через її симетрію, де валентні електрони послідовно заповнюють вироджені рівні. Електронна система кластера з правильним числом електронів в атомах, із заповненою оболонкою дуже стійка. Якщо ще один атом додати до кластера, його валентний електрон займе стан із значно більш високою енергією, і отже стабільність кластера зменшиться. Зменшена стабільність відображена в зменшенні кількості на спектрі, пояснюючи велике зниження розповсюдження з кожним номером закритої оболонки на рис. 1.1.

У фізиці металевих кластерів квантові числа слідує ядерному (тобто, не атомному) правилу, так, щоб кожна оболонка була охарактеризована радіальним квантовим числом n і кутовим моментом (орбітальним моментом) l . Для даного квантового числа l , найнижчий стан має $n = 1$, і т. д. На рис. 1.2 показана структура енергетичних рівнів енергії для трьох сферично симетричних ям, і можна помітити, що зміна форми ями не тільки змінює відносні відстані між рівнями, але і може навіть змінювати їх порядок.

Наприклад, на рис. 1.3 показан розрахований самоузгоджений ефективний одночастковий потенціал для кластера Na_{40} (Чоу (Chou)). Також показані енергетичні рівні з добре помітною оболонковою структурою. Ця особливість

стану потенційної ями мають форму винних пляшок, і енергії - відстані між рівнями приблизно відповідають таким проміжного випадку на рис. 1.2. Форма ями (як визначено в моделі желе) залежить від даного кластера; проте, енергетичні рівні від кластера із закритою оболонкою до наступного виявляються тісно зв'язаними.

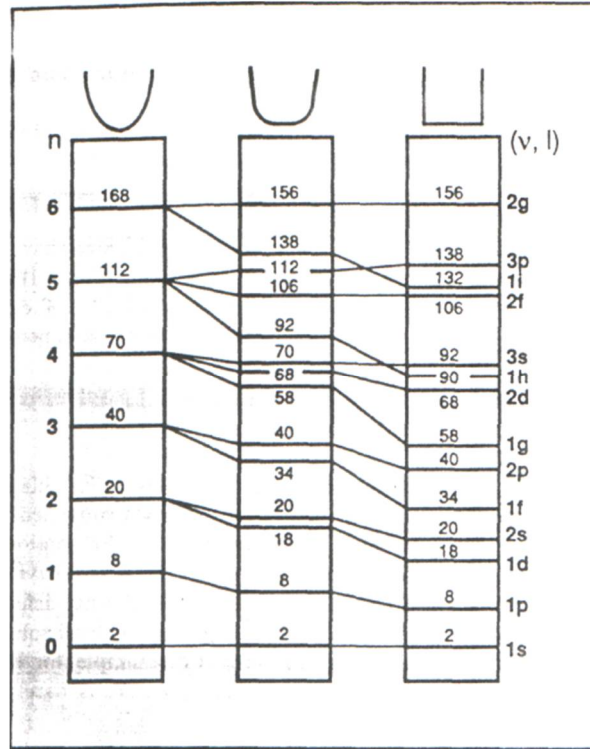
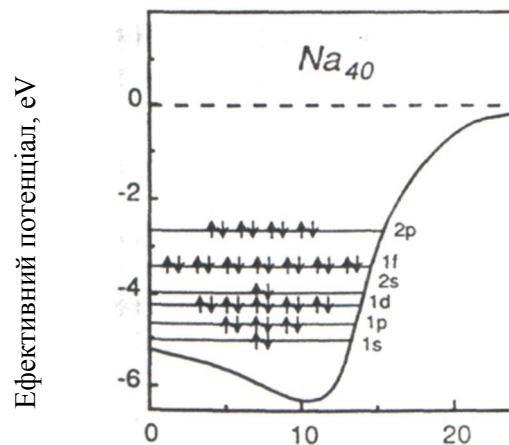


Рисунок 1.2 – Енергетичні рівні для тривимірної сферично симетричної ями гармонійного, проміжного і прямокутного вигляду (Майер і Іенсен (Mayer and Jensen)).



радіус R , а.е.

Рисунок 1.3 - Концентрація ефективного потенціалу сфери желе, відповідною Na_{40} з електронним розміщенням енергетичних рівнів Чоу (Chou).

Термоелектронна емісія – це фізичний процес, у якому електрони вириваються із поверхні матеріалу під впливом теплової енергії (рис. 1.3). Цей процес заснований на явищі теплового руху частинок речовини, яке при досить високій температурі призводить до того, що електрони отримують достатню енергію для подолання потенційного бар'єру на поверхні матеріалу та його залишення.

1.1.2 Еліпсоїдна оболонкова модель Клеменгера-Нільсона

Наближення малих кластерів до сфер може бути пояснено тільки для кластерів із закритою оболонкою. З теореми Джона-Тейлера слідує, що кластери з відкритою оболонкою повинні давати спотворення. Як показує Клеменгер, тонка структура на рис. 1.1(а) є проявом цих спотворень. Клеменгер узяв деформовану потенційну яму, яка є особливо відповідною для пояснення цього ефекту. Фактично, він просто пристосувався, до відомої моделі Нільсона більш повно оцінивши форми ядер.

Модель Клеменгера-Нільсона припускає, що ефективний одночастковий потенціал є по суті тривимірним гармонійним осцилятором. Це дає прекрасне наближення для маленьких кластерів (тобто, $N < 20$). Для великих, потрібне маленьке негармонійне спотворення умов; проте, для більшості досліджень тут ми ігноруємо це удосконалення, для того, щоб обчислення стали настільки простими, щоб вони легко були зроблені аналітично.

Важлива особливість моделі - те, що її форма пристосовується до електронної структури при збереженні фіксованого об'єму кластера. Таким чином, сферичні кластери (тобто, з двома рівними вісями $R_x = R_y$ і однією нерівною віссю R_z) можуть обертатися. З цієї моделі знаходиться, що форми

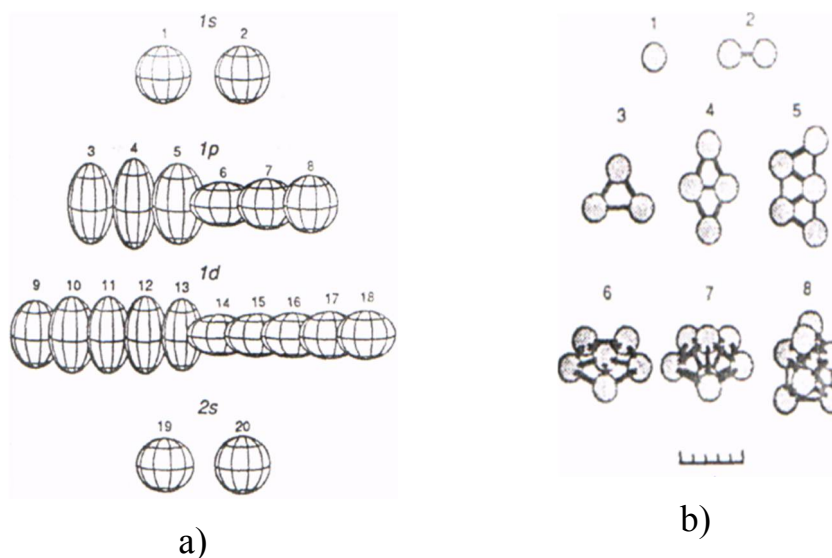
кластерів з відкритою оболонкою значно спотворені.

Як в сферичній оболонковій моделі, сфероїдальна оболонкова модель дає підвищену стабільність для кластерів із закритою оболонкою. Проте, крім того, спотворенням сферичної форми запобігає заповнення підоболонки, що також видно на спектрах. Отже, ця модель відтворює не тільки основні особливості спектру, але також і більшість вузьких рівнів в спектрі розповсюдження, як показано на рис. 1.1(b). Інші особливості, наприклад, максимум розповсюдження в 12, знайдені в еліпсоїдній моделі Клеменгера-Нільсона, яка допускає спотворення по всіх трьох осях кластера.

1.1.3 Форми кластерів в еліпсоїдній оболонковій моделі

Скрутно далі розширити модель Клеменгера-Нільсона, допускаючи спотворення по трьох осях. Форми кластерів є або сферами, сфероїдами, або еліпсоїдами, і легко можуть бути розраховані (ігноруючи ангармонічний характер).

Форми кластерів, які показані на рис. 1.4 (а) раціоналізовані. Наприклад, атом і димер сферичні, оскільки зайняті тільки s рівні. Тетрамер має витягнуту форму, оскільки рівні p_x удвічі заповнені, а енергія p_x зменшилася, і мають вид подовженого кластера в x напрямі. Також, 5-і 6-мірні - мають форму диска, оскільки у них і p_x і p_y рівні заповнені. 7-мірний - перший тривимірний кластер, оскільки p_z орбіталь повністю зайнята, наступний - сферичний 8-мірний з повністю заповненою $1p$ оболонкою. Середина облонок є перетином від розтягнутої форми до форми орбіталі для $1d$ заповненої оболонки.



a) згідно еліпсоїдної моделі оболонки, приведені до постійного об'єму; b) з виникнення кванто-хімічних обчислень Бонакі-Кутеки.

Рисунок 1.4 - Форми кластерів

Ці форми можуть бути порівняні з теоретичними. Послідовна модель сферичного желе (Екардт (Ekardt) і Пензар (Penzar)) і послідовна еліпсоїдна модель желе (Лоріч (Lauritsch)) дають форми, які майже точно співпадають з еліпсоїдною оболонковою моделлю.

Це, можливо, більш доречно, для порівняння форми еліпсоїдної оболонкової моделі з тими, в які включені іонні ядра. В особливо простій моделі Вонг (Wang) і Ліндсей (Lindsay) обчислили електронну структуру кластерів і конфігурації в моделі Хакеля (Huckel) і знайшли розумну відповідність моделі желе. Більш точні молекулярні обчислення, Мартіна (Martins), Муллета (Moulet), і Бонакі-Кутеки передбачили конфігурації, зображені на рис. 1.4 (b), які якісно показують дещо з особливостей, згаданих вище. Наприклад, є наступна тенденція: 5 і 6 - плоскі (хоча для 6 знайдена також слабка неплоска ізометрія), а 7 і 8 - тривимірні, тоді як 8 більш сферичний. Для 4 - іонна геометрія: подовжена плоска структура, але можна відобразити p_x електрони як опис витягнутої форми.

Нещодавно Розлісберг і Андреоні (Rothlisberger і Andreoni) обчислили

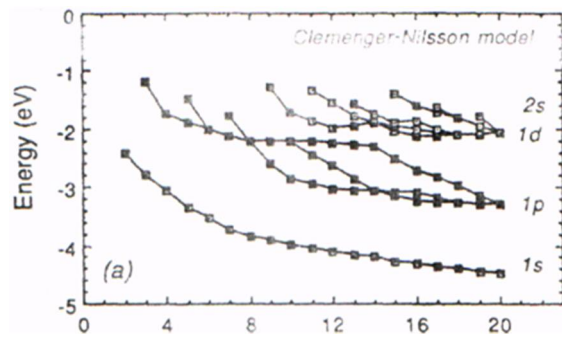
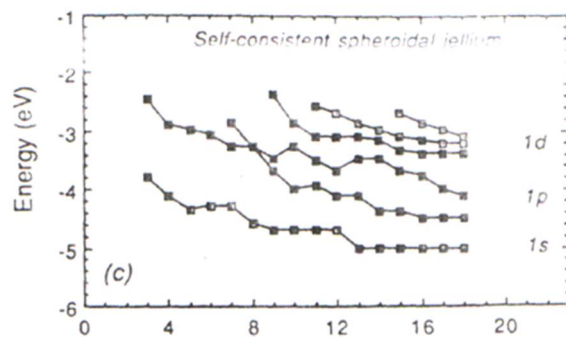
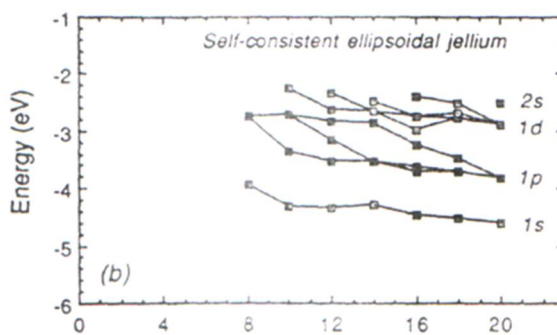
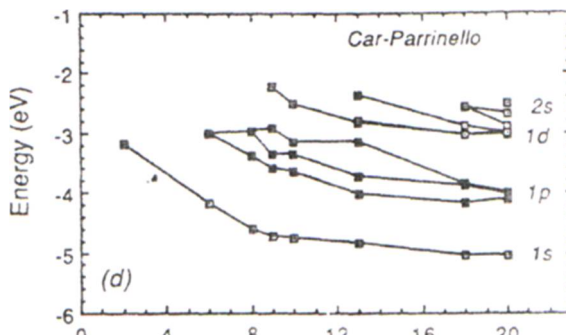
структуру маленьких кластерів натрію, використовуючи метод молекулярної динаміки, розроблений Каром і Паррінелло (Car i Parrinello). Отримані ними форми кластерів сходяться з кванто-хімічними обчисленнями. Крім того, Розлісберг і Андреоні порівняли моменти інерції форм кластерів, обчислені ними в еліпсоїдній оболонковій моделі і знайшли, що вони дуже добре співпадають.

Хоча важко визначити форму кластерів експериментально, відповідні оптичні властивості підтверджують приблизну шарообразність кластерів із закритою оболонкою і несферичність форм кластерів з відкритою оболонкою.

1.1.4 Структура енергетичних рівнів

Енергетичні рівні кластерів натрію, розрахованих в еліпсоїдній оболонковій моделі (тобто, з двома еквівалентними вісями і однією нееквівалентною віссю) показані на рис. 1.5 (а) (ігноруючи негармонійність). Рівні були рівномірно змінені (оскільки рівень вакууму в цій моделі не визначений). В декількох випадках розщеплювання рівня через деформації настільки велике (наприклад, для 12, 13, і 16) що сферична структура оболонки ледве видна.

Порівнюючи еліпсоїдальну оболонкову модель рівнів з обчисленнями молекулярної динаміки (рис. 1.5 (d)), спостерігається подібність в загальній структурі. Є деякі істотні відмінності, проте, в обчисленнях молекулярної динаміки рівні 8-мірних сферичних оболонок розщеплюються. Це відбувається через основні іонні ефекти, не включені в модель желе. Модель далі порівнюється з (електронною) самоузгодженою сфероїдальною моделлю желе (рис. 1.5 (c), Екардт і Пензар) і самоузгодженою еліпсоїдною моделлю желе (Лоріч(Lauritsch)). Угода до здивування добра; проте, можна помітити, що масштаб енергії оболонкової моделі систематично дуже великий. Як це було виправлено, показано у п. 1.3.

розмір кластера, N розмір кластера, N розмір кластера, N розмір кластера, N

а) самоузгоджена еліпсоїдна оболонкова модель (Клеменгер-Нільсон); б) самоузгоджена еліпсоїдна модель желе (Лоріч); с) самоузгоджена сфероїдальна модель желе (Екардт і Пензар); д) обчислення молекулярної динаміки в наближенні локальної густини (Розлісберг і Андреоні).

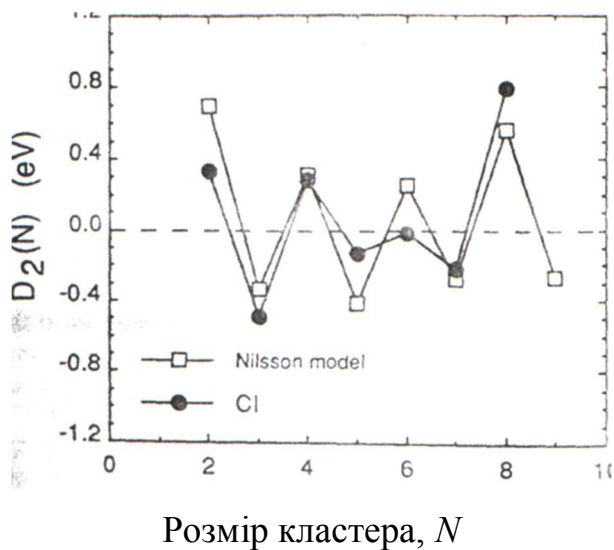
Рисунок 1.5 - Одночасткові рівні кластерів натрію по розрахункам різних моделей

Рис. 1.5 Електронна структура енергетичних рівнів, знайдена з фотоелектронного спектру кластерів калія, якісно погоджується з отриманими з оболонкової моделі.

1.1.5 Зв'язані рівні енергії кластера

Еліпсоїдна оболонкова модель не передбачає енергію зв'язку. Проте, енергії зв'язку розрізняються і можуть бути наближено виражені різницею повних енергій електронів E_N . Зокрема, різниця другого порядку повних енергій $D_2(N) = 2E_N - E_{N-1} - E_{N+1}$, виявляється досить корисною в дослідженнях масових спектрів (рис. 1.1).

На рис. 1.6 показано $D_2(N)$ для маленьких кластерів натрію точно визначене по еліпсоїдній оболонковій моделі і з кванто-хімічних обчислень (Бонакі-Кутекі).



а) по моделі Клеменгера-Нільсона; б) по кванто-хімічних обчисленнях (Бонакі-Кутекі).

Рисунок 1.6 - Різниця другого порядку в повних енергіях кластерів натрію

В роботі показано, що прості моделі, і еліпсоїдне розповсюдження моделі Клеменгера-Нільсона зокрема чудово відтворює багато хто з особливостей складніших теорій. Це, звичайно, дивний результат, особливо для дуже маленьких кластерів. Ми не зупинятимемося на причинах, але можемо з упевненістю припускати, що еліпсоїдна оболонкова модель є початком правильного розуміння властивостей простих металевих кластерів. Ця модель

використовуватиметься широко і розглядатиметься як еліпсоїдна оболонкова модель без подальшої деталізації.

1.2 Фотоіонізація і потенціал іонізації

На підтвердження моделей, розглянутих в попередньому розділі, свідчать експерименти за визначенням іонізаційного та хімічного потенціалів.

Фотоіонізація лужних і інших простих металевих кластерів була предметом численних досліджень протягом останніх 20 років, починаючи з дослідженням кластерів Na_8 Роббінсом (Robbins). На даний момент вивчають кластери, що містять сотні і більше атомів. В цьому розділі розглядаються потенціали іонізації, визначені за допомогою процесів фотоіонізації.

Потенціал іонізації визначається за допомогою методів електронно-іонізаційного бомбардування. Технологічно застосування цього методу дещо простіше, ніж електронне бомбардування, проте, при інтерпретації експериментальних даних виникають деякі проблеми.

За визначенням потенціал іонізації (або адіабатичний потенціал іонізації (AIP)) кластера відповідає різниці енергій нейтрального і іонізованого кластерів в їх основних станах. Інформація про адіабатичний потенціал іонізації може бути отриманий при вимірюваннях фотоіонізації.

При фотоіонізації фотон викликає переміщення електрона. Це - прямий електронний процес, який не змінює положення іонних ядер і в процесі видалення електрона, відбувається коректування електронної системи. Якщо зробити припущення, що кластер спочатку знаходиться в основному стані (і нульова точка коливального руху ігнорується), то фотон з найнижчою енергією, здатною іонізувати кластер, відповідає вертикальному потенціалу іонізації (VIP).

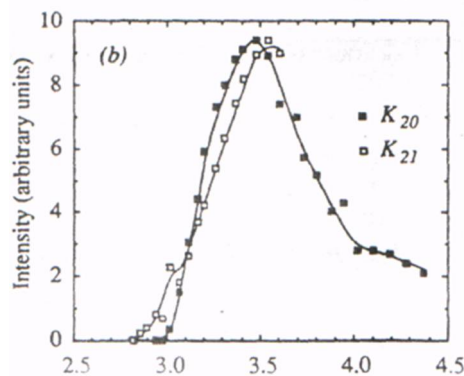
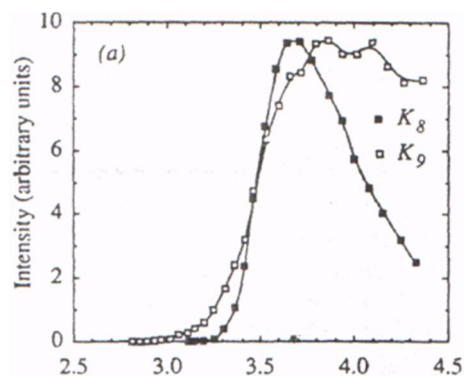
Геометрія основного стану нейтрального кластера і іона звичайно різна, так що фотоіонізований кластер відразу після іонізації одержує коливальне збудження. Отже, вимірювання фотоіонізації на спочатку охолоджених кластерах дає вертикальний потенціал іонізації, а не адіабатичний. Для великих кластерів, відмінності форми між нейтральним кластером і його іоном невеликі,

так що адіабатичний і вертикальний потенціали іонізації фактично ідентичні. Для маленьких кластерів це не так, і відмінність може бути істотною.

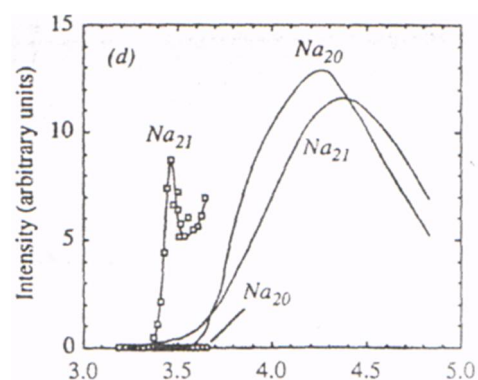
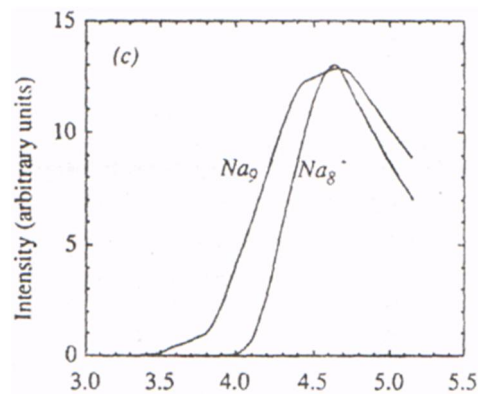
При практичних вимірюваннях кластери спочатку беруть підігріті для того, щоб не було різких порогів іонізації. Для визначення вертикального і адіабатичного потенціалу іонізації потрібен ретельний аналіз, який більш детально пояснюється нижче.

1.2.1 Експериментальні методи

Промінь нейтральних кластерів іонізується за допомогою лазерного випромінювання або монохромного ультрафіолетового випромінювання дугової лампи. Іони кластерів сортуються по масі, і сигнал реєструється як функція енергії фотона. Іонний сигнал відсортованих кластерних іонів нормується щодо інтенсивності світла іонізації, даючи ефективність фотоіонізації, пропорційну поперечному перетину фотоіонізації. Наприклад, на рис. 1.7 показані спектри ефективності фотоіонізації для декількох кластерів лугу. Із збільшенням енергії фотона, структура типового спектру ефективності фотоіонізації (для гарячих кластерів див. нижче) характеризується поступовим зростанням у відправній крапці, після чого спостерігається відносно різке зростання, що досягає максимуму при декількох десятків eV, супроводжуваний чіткими післяпороговими характеристиками, і поступове зниження. Для холодних кластерів, характеристики більш різкі (див. нижче).



енергія фотона (eV)



енергія фотона (eV)

а) K_8 і K_9 ; (b) K_{20} і K_{21} (Сондерс (Saunders)); (c) Na_8 і Na_9 ; (d) Na_{20} і Na_{21} (Капес); (d) вимірювання для Na_{20} (квадрати) і Na_{21} (круглі) При використанні джерела холодного лазерного випаровування (Хомер).

Рисунок 1.7 - Вимірювання ефективності фотоіонізації кластерів натрію і калія

1.2.2 Фотоіонізація в кластерах

Спектроскопія фотоіонізації широко застосовується до багатоатомних молекул і складних процесів описаних Джуйоном (Guyon) і Берковітцем (Berkowitz). Їх дослідження доречні також для металевих кластерів. Проте, є дещо важливих аспектів, більш специфічних для металевих кластерів, які стисло

обговорюються в цьому розділі.

Рис. 1.8 ілюструє процес фотоіонізації для Na_9 , показуючи криві повної енергії кластера і його іона як функцію форми (визначуваного з еліпсоїдної оболонкової моделі). Можна звернути увагу на зміну форми від витягнутого 9-електронного кластера до сферичного 8-електронного кластера, розрахованого в еліпсоїдній оболонковій моделі. Великі зміни форми характерні для маленьких кластерів простих металів і мають важливі наслідки для процесу іонізації. Згідно принципу Франка-Кондона (Franck-Condon), найвірогідніші електронні переходи – це ті, в яких геометрія не змінюється. Вони відповідають вертикальним переходам, і на рис. 1.8 показана необхідна для цього енергія. З другого боку, адіабатичний потенціал іонізації відповідає переходам від основного стану нейтрального кластера до основного стану іона. Якщо залучені великі зміни форми і кластер холодний, то цей перехід мало вірогідний.

Відмінні від нуля початкові температури зменшують мінімальну енергію фотона, необхідну, для іонізації кластерів і викликають теплові хвости на кривих ефективності фотоіонізації (рис. 1.8). В нагрітих кластерах форма цих кривих коливається. Теплова ширина переходу іонізації оцінена як відмінність в енергії між вертикальними переходами іонізації в двох класичних екстремальних крапках, як показано на малюнку. В цьому випадку, приймаючи $kT=0.03$ eV (≈ 300 До), ступінь теплового хвоста дорівнює приблизно 0.3 eV. Це на порядок більше ніж kT . Таке велике збільшення відбувається через велику відмінність в рівноважній формі і "м'якості" кластера, і викликає великі коливання форми навіть при відносно низьких температурах. Звичайно, це досить груба модель, але це повинне дати обґрунтовану оцінку цього ефекту.

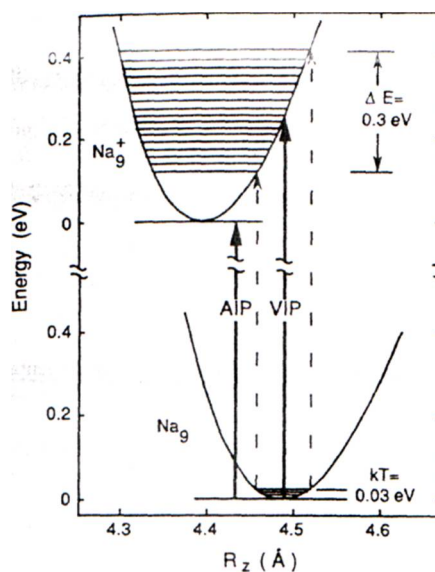


Рисунок 1.8 - Схематична діаграма процесу фотоіонізації: $Na_9 \rightarrow Na_9^+ + e$

Повна енергія кластера визначена по еліпсоїдній оболонковій моделі (Клеменгера-Нільсона) для звичайного стану, і іонізованого стану показана як функція горизонтальної осі кластера (R_z). Теплові коливання форми в звичайному стані викликають велику ширину смуги частот збуджених коливальних станів, викликаючи уздовження теплових хвостів в спектрах ефективності фотоіонізації. AIP - адиабатичний потенціал іонізації; VIP - вертикальний потенціал іонізації.

Інші теплові ефекти включають теплове розмиття електронних станів, тобто, коли енергетична щілина приблизно дорівнює kT , що має місце для великих кластерів.

Форми спектрів ефективності фотоіонізації чутливі не тільки до коливального стану кластера, але також і до електронних ефектів кінцевого стану. Хоча Вігнер (Wigner) показав, що біля порогу електронний внесок ефективності фотоіонізації є східною функцією, ніякого простого загального твердження не може бути зроблено щодо післяпорогової структури. Фактично, через втручання електронної хвильової функції і початкового стану хвильової функції, ефективність іонізації може навіть зникнути біля порогу іонізації, проводячи куперівські мінімуми (Купер (Cooper), Берковіц (Berkowicz)). Атом натрію є значним прикладом цього ефекту.

У результаті, із збільшенням енергії фотона, спектри ефективності

фотоіонізації типових простих металевих кластерів, як очікується, матимуть дуже низькі значення адіабатичного потенціалу іонізації, збільшуючись, принаймні, до вертикального потенціалу іонізації. Із збільшенням розміру кластера відмінність енергії між вертикальним і адіабатичним потенціалами іонізації, як правило, зменшується. Гарячі кластери можуть мати теплові хвости, які по ступеню значно перевищують kT . Форма кривої ефективності фотоіонізації поблизу межі залежить від температури, початкового і кінцевого стану кластера, і квантомеханічних деталей переходу, наприклад, кінцевої густини станів електрона, що випускається.

1.2.3 Спектри ефективності фотоіонізації і їх інтерпретація

На рис. 1.7 показані спектри ефективності фотоіонізації для K_8 , K_9 , K_{20} , K_{21} , Na_8 , Na_9 , Na_{20} , і Na_{21} . Спектри калія (Сондерс, Хир (Heer), Кнайт (Knight)) були отримані при використуванні надзвукового витікання з сопла. Капес, при дослідженні спектрів натрію, використовував надзвукове витікання з сопла, тоді як, Ветен (Whetten) використовував охолоджене рідким азотом лазерне джерело випаровування.

Спектри цих двох металевих кластерів з однаковою кількістю атомів дуже схожі. У кластерів з 9 і 21 атомами біля порогу є подовжені хвости, які тягнуться значно далі в більш низькі енергії ніж у 8- і 20 атомних кластерів.

Вплив температури на криві ефективності фотоіонізації демонструється на кривій ефективності фотоіонізації Na_{21} , отриманої з холодного джерела (рис. 1.7 (d)). Різка характеристика виходить в 3.5 eV, хоча для гарячого джерела спостерігається тільки подовження хвоста. Фактично, для великих кластерів натрію від холодного джерела, подібні різкі особливості спостерігаються в спектрах ефективності фотоіонізації для багатьох кластерів з непарним числом атомів (Персон).

Від сюди ясно, що визначення потенціалів іонізації по спектрах

ефективності фотоіонізації може бути ускладнено, особливо, якщо кластери гарячі. Були винайдені різні схеми аналізу спектрів ефективності фотоіонізації для багатоатомних молекул (Джуон (Guyon) і Берковіц), а також були зроблені спроби, пристосувати їх до кластерів. Проте, маловірогідно, що будь-яка процедура застосовуватиметься для всіх випадків. Менші кластери, зокрема, формують в окрему групу, тому що відмінності у формі нейтральних кластерів і іонів найбільші. Проте використовуються декілька загальних методів.

Метод, запропонований Ветанейбом (Watanabe) для отримання адіабатичного потенціалу іонізації з першого післяпологового спаду лінійним логарифмом ефективності фотоіонізації. У принципі цей метод застосовується для двох атомів, але виявилось, що для декількох багатоатомних систем він не підходить.

Найбільш часто потенціали іонізації визначають, екстраполюючи перше лінійне зростання спектру ефективності фотоіонізації. Координатна вісь, що перетинає цю екстраполяцію, відповідає адіабатичному потенціалу іонізації. Хоча немає ніякого нормального теоретичного пояснення цьому методу (за винятком двоатомних молекул в деяких станах (Джуон і Берковіц)), він, принаймні, простий і може послідовно застосовуватися до розширеного ряду розмірів кластера.

Більш сучасна модель Лімбергера (Limberger) і Мартіна (Martin) припускає гармонійні коливання рівних частот для нейтральних і іонізованих кластерів, і іонний потенціал змінюється щодо нейтрального положення (рис. 1.8). Далі, припускаючи, що ефективність фотоіонізації є східчастою функцією для іонізаційного переходу від початкового до кінцевого коливального стану, положення першого максимуму в першій похідній кривій ефективності фотоіонізації відповідає, в цьому випадку, вертикальному потенціалу іонізації.

Для великих кластерів модель розширена і припускає, що розширення результуючого ефекту може бути представлено сумами інтегралів вірогідності помилки. Принаймні, використовуються чотири параметри для того, щоб пристосувати модель до даних, з яких отримані потенціали іонізації. Ця модель з переконливими результатами використовувалася для ретельного аналізу спектрів

ефективності фотоіонізації великих, злегка окислених кластерів Cs (Бергман (Bergmann), Лімбергер і Мартін).

1.2.4 Експериментальні потенціали іонізації

1.2.4.1 Кластери Лугу

Потенціали іонізації кластерів натрію і калія відображені на рис. 1.9 (а), були отримані із спектрів ефективності фотоіонізації, використовуючи процедуру перетину координатної осі, яка описана вище. На рис. 1.9 (b), показані найвищі зайняті рівні еліпсоїдної оболонкової моделі, в масштабі енергії Фермі.

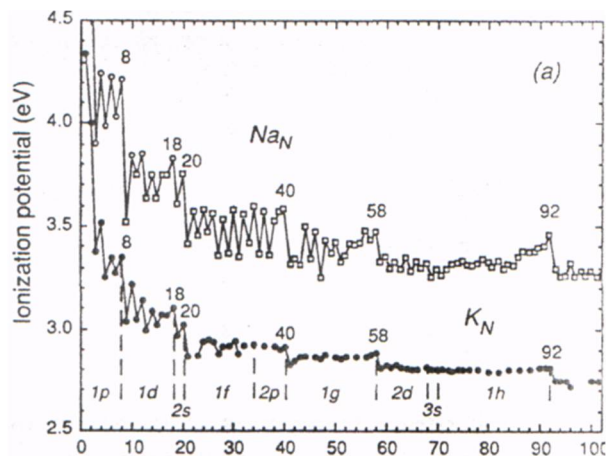
Для даних калія (Сандерс, Хир, Кнайт) використовувалося надзвукове витікання із сопла вищої якості. Потенціали іонізації кластера натрію були складені із експериментальних значень (Капес, Хомер, Персон) при використуванні методу лінійної екстраполяції. Де розміри перебиваються, угода, звичайно, прийнятна. Для $N = 21$ є виключення, виведене Капесом при аналізі. Виявилось, потенціал іонізації для $N = 21$ більш ніж для $N = 20$. Це суперечить визначенням Веттена (рис. 1.9 (d)).

Головні кроки в потенціалі іонізації спостерігаються при 8, 18, 20, 40, 58, і 92. Вони накладаються на убуючу криву. Також спостерігаються декілька менших кроків. Відзначимо, що багато хто з цих особливостей якісно відтворений в еліпсоїдній оболонковій моделі. Загальне зменшення, перш за все, викликано електростатичними ефектами, які обговорені нижче.

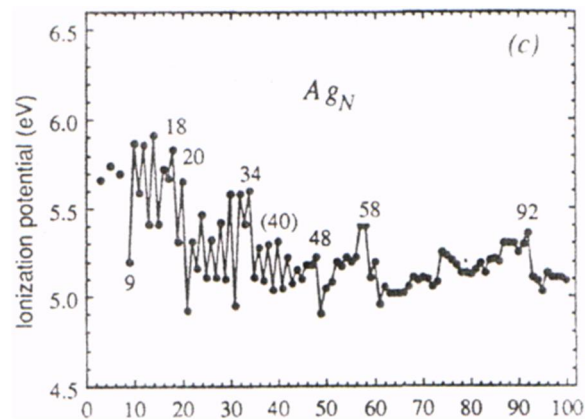
Великі кроки відповідають закритим сферичним оболонкам, тоді як тонка структура відповідає закритим підоболонкам в еліпсоїдно спотворених кластерах. Кількісно (в масштабі енергії Фермі), найчастіші характеристики співпадають з розмірами кроку еліпсоїдної оболонкової моделі в межах коефіцієнта 2 або краще.

Крім кроків закриття оболонки, спостерігаються явні непарно-парні чергування, на більшій частині дослідженого ряду (рис. 1.9). Для $N < 20$, тонка структура для даних натрію найбільш пояснена, але якісно подібна даним калія.

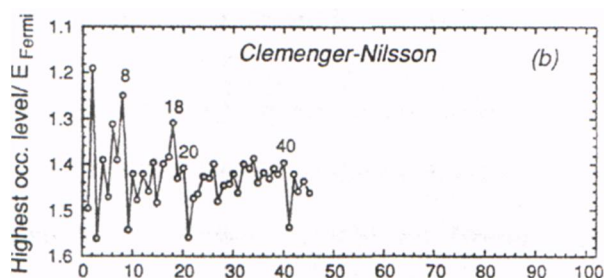
Це якісно схоже на масштабування енергії в оболонковій моделі, хоча непарно-парні чергування, знайдені для кластерів натрію істотно більше, ніж очікувані від оболонкової моделі.



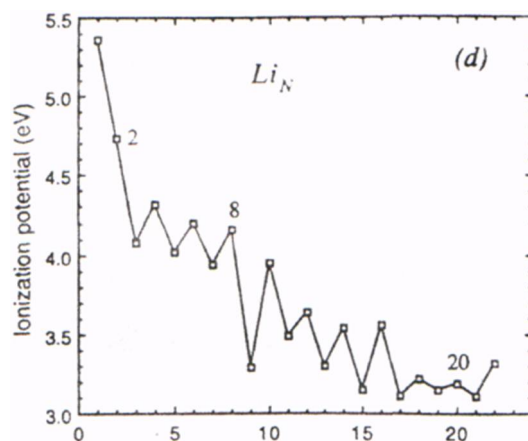
a)



c)



b)



d)

- a) потенціали іонізації кластерів натрію (Хомер) і кластерів калія (Сондерс, Хир, Кнайт); b) найвищі зайняті рівні в еліпсоїдній оболонковій моделі (Клеменгера-Нільсона), де електронна кінетична енергія масштабується щодо енергії Фермі об'ємного металу; c) потенціали іонізації срібних кластерів (Аламедін (Alameddin)); d) потенціали іонізації літєвих кластерів (Дугоурд)

Рисунок 1.9 - Потенціали іонізації кластерів лугу

Крім того, непарно-парні ефекти знайдені в спектрах ефективності фотоіонізації кластерів натрію. Непарно-парне чергування, спостережуване в потенціалі іонізації, можливо пов'язано з ефектами парності спинів, але ще не достатньо пояснено. Фактично, сучасні дані (Хомер) показують, що непарно-парне чергування дотримується для кластерів з потенційною ямою більш ніж в 100 атомів на кластер.

Хвости на кривих ефективності фотоіонізації кластерів натрію при надзвуковому витіканні з сопла лежать приблизно від 0.1 eV (для 12, 13, і 14) до 0.24 (для 6) і 0.35 eV (для 9), з проміжними значеннями для інших (Капес). Ці значення сумісні із значеннями, отриманими при аналізі теплових хвостів (представлені вище в розділі 1.2.2). Взагалі, довгі теплові хвости нагрітих кластерів дають великі відмінності у формі нейтрального кластера в порівнянні з іоном, що і видно з діаграми Клеменгера-Нільсона.

Недавно ефективність іонізації літєвих кластерів була виміряна Дугоурдом (Dugourd) на кластерах з високотемпературного джерела. Потенціали іонізації отримали використанням лінійної екстраполяції розмірів (рис. 1.9 (d)). Великі кроки знайдені в 8 і 16, але не є ніяких кроків в 18 або 20, на відміну від оболонкової моделі. Непарно-парне чергування зберігається в виміряному діапазоні розмірів кластера.

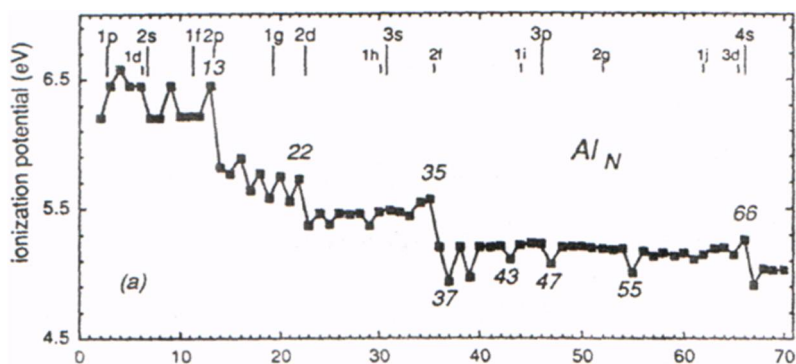
Потенціали іонізації чистих кластерів цезію ($N < 15$) і окремих окислених кластерів цезію ($N < 130$) були визначені Лімбергером (Limberger) і Мартіном, а для кластерів цезію з $N < 600$ - Бергманом (Bergmann). Із з'єднаних даних кроки електронних оболонок в ефективності фотоіонізації знайдені для систем з 8, 20, (34), 40, 58, 92, 138, 198, 254, 338, 440, і 562 вільних електронів, що узгоджується з оболонковою моделлю.

1.2.4.2 Кластери алюмінію і індію

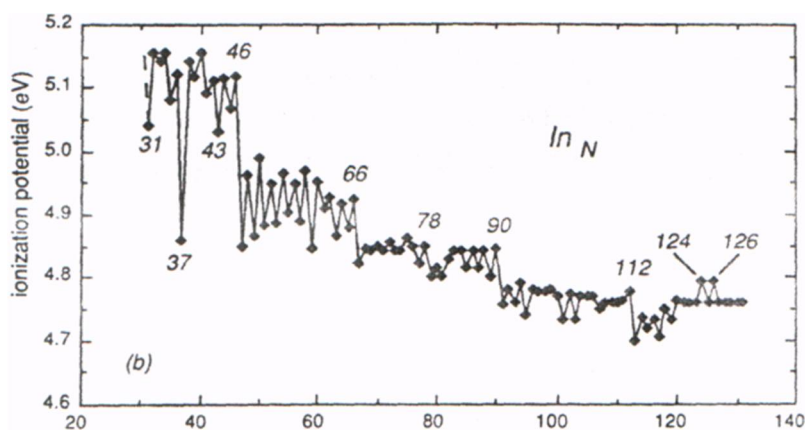
Спектри ефективності фотоіонізації кластерів Al були виміряні на

кластерах, отриманих в джерелі лазерного випаровування і фотоіонізовані за допомогою перебудованого ультрафіолетового лазера (Скрівер (Schriver), Персон). Адіабатичні потенціали іонізації були визначені методом переривання координатної вісі (рис. 1.10).

Потенціали іонізації (IP) показують кроки, які відповідають закриттю електронних оболонок, як показано на рис. 1.10. Проте, є деяка розбіжність з оболонковою моделлю. Наприклад, збільшення IP від атома до димера, тримера не очікується; кроки, очікувані при $1g$, $3s$, і $3p$ закритті не спостерігаються. Великий крок в 36 і 37 не передбачається, хоча це може бути через злегка змінений порядок заповнення оболонки, в порівнянні з моделлю, що описує луг. Інші аномалії, можливо, відбуваються через розбивання орбіталей кристала і ефекту sp гібридизації. Зв'язані невідповідності також спостерігаються в поляризованих алюмінієвих кластерах.



a)



b)

a) потенціали іонізації кластерів алюмінію (Скрівер). Показані числа закритої

сферичної оболонки передбачувані для цього тривалентного металу;

b) b) Потенціали іонізації кластерів індію (Пелак).

Рисунок 1.10 - Потенціали іонізації тривалентних кластерів

Потенціали іонізації кластерів індію по зіставному діапазону розмірів були представлені тими ж авторами і якісно подібні таким алюмінію (Персон). Нещодавні вимірювання Пеларіна (Pellarin) представлені на рис. 1.10 (b). Кроки при 46, 66, і 112 відповідають закритим електронним оболонкам; проте, зменшення в 37 може бути аномальним.

1.2.4.3 Срібні кластери

Потенціали іонізації срібних кластерів з $N > 440$ атомів були виміряні Аламедіном (Alameddin). Кластери були вироблені в охоложеному рідкому азоті, джерелом лазерного випаровування кластерів, а потенціали іонізації були визначені, використовуючи метод переривання координатної вісі. Потенціали іонізації мають великі кроки при $N = 8, 18, 20, 30, 34, 48, 58, 60, \text{ і } 92$ (рис. 1.9 (c)), тоді як непарно-парні кроки (як для натрію) знайдені до $N = 49$. Потенціали іонізації, як функції розміру слідує загальній тенденції до зменшення, як і для натрію. Потенціали іонізації срібних кластерів від Ag_1 , до Ag_{36} були виміряні Джексчесом (Jackschath). Кластери були вироблені в джерелі газового з'єднання частинок. Вимірювання були виконані іонізацією за допомогою електронного бомбардування, де промінь кластерів перетинався з електронним променем. Іонний сигнал був зареєстрований як функція енергії електрона. Біля порогу криві ефективності іонізації мають дві пари: досить обширний ($\sim 1 \text{ eV}$) зігнутий відрізок, наступний за лінійним зростанням. Дані, проаналізовані екстраполяцією лінійного зростання до координатної вісі і криволінійні відрізки з низькою енергією не були розглянуті. Отже, переривання координатної вісі, було пояснене як верхня межа для вертикального потенціалу іонізації (Джекчес). Ці

дані грубо погоджуються з даними Аламедіна. Це представляє інтерес для кращого розуміння причини різних значень при фотоіонізації і електронно-ударній іонізації. Проте, оскільки вивчення фотоіонізації систематично дають значення для потенціалу іонізації менше, то розумно припустити, що вони більш точні.

1.2.5 Порівняння провідної металевої сфери і напівкласичної моделей

Вище ми бачили, що важлива частина тонкої структури, відносно потенціалу іонізації, пов'язана з ефектами електронної оболонки. Розглянемо загальну тенденцію до зменшення, знайдену, для всіх металевих кластерних систем.

Проста модель для потенціалу іонізації поводитиметься з кластером як з класичною провідною сферою. В цій моделі є дві складові енергії, потребуючі у видаленні електрона; одна – енергія зв'язку електрона в металі, тобто, робота виходу, і інша - електростатична складова, яка відображає електростатичну енергію маленької зарядженої системи в іонізованому стані. Електростатична складова знаходиться з елементарних міркувань і дорівнює $e^2/2R$, де R - радіус сфери. Коли R прагне нескінченості, потенціал іонізації наближається до роботи виходу. Отже, модель провідної сфери дає для потенціалу іонізації і спорідненість з електроном (EA)

$$IP = WF + \alpha e^2 / R$$

$$EA = WF - \beta e^2 / R, \quad (1.1)$$

де WF - об'ємна робота виходу і для класичної моделі $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$ (Маків (Makov); Педью; Хир і Мілані (Milani)). Відзначимо, що рівняння (1.1) легко виходить, приймаючи, маленький, але відмінний від нуля радіус для класичного електрона і ідентифікуючи отриманий таким чином потенціал іонізації для нескінченного R з

роботою виходу.

Проста електростатична модель схожа на результати сферичного желе, які дають, що класичний радіус повинен бути прийнятий рівним $R' = R + \delta$, де R - радіус позитивної сфери желе, і δ пов'язано з електроном заповнення і приблизно дорівнює 1.5 а.о. Ця поправка зменшує IP в порівнянні з класичним результатом.

Навпаки, раніше Сейдл (Seidl) знайшов з напівкласичних щільнісно-варіаційних обчислень, що заповнення і інші квантомеханічні ефекти змінюють класичне значення α і β , де приблизно $\alpha = 0.4$ для потенціалу іонізації і $\beta = 0.6$ для спорідненості з електроном (Брек (Brack)). Вони далі розширили рівняння (1.1) на другий порядок, отримавши

$$\begin{aligned} IP &= WF + \alpha_1 e^2 / R + \alpha_2 (e^2 / R)^2 \\ EA &= WF - \beta_1 e^2 / R + \beta_2 (e^2 / R)^2 \end{aligned} \quad (1.2)$$

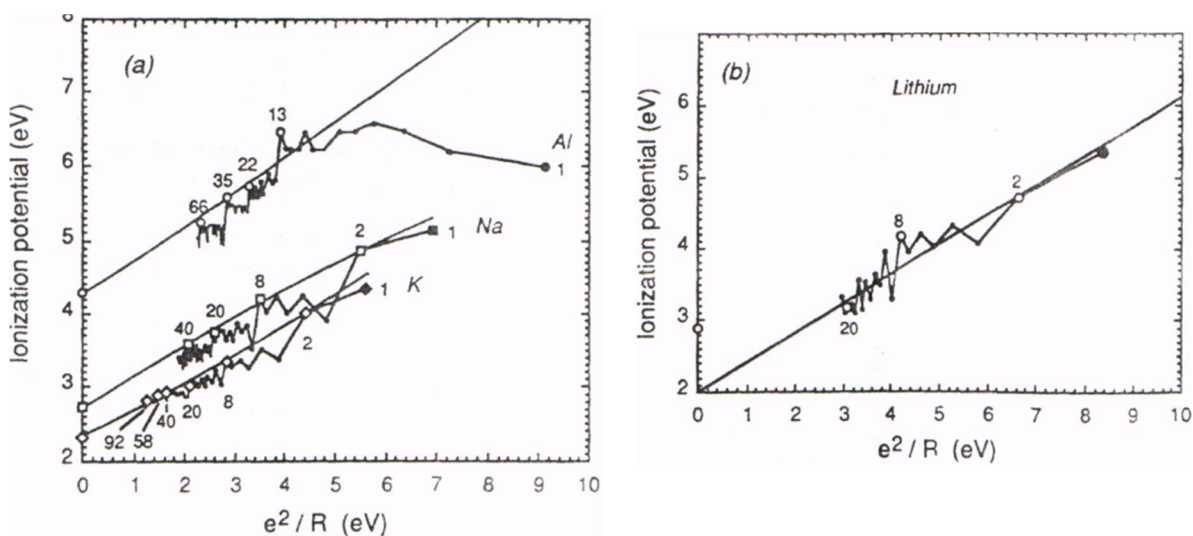
Значення α і β дещо залежать від радіусу Вігнера-Зейца (Wigner-Seitz) r_s (Киттел (Kittel)). Дуже схожі результати для α і β були також знайдені Енжелом (Engel) і Педью з поправкою $1/R$ до хімічного потенціалу.

Щоб перевірити ці висновки, вимірюють IP і складають графік як функцію від e^2/R (рис. 1.11 (a), (b)). Криві другого порядку задовольняють кластерам із закритою оболонкою, і всі випадки є дуже обґрунтованим наближенням. Відповідні значення, для К, $\alpha_1 = 0.32$, $\alpha_2 = 0.30$; для Na, $\alpha_1 = 0.44$, $\alpha_2 = -0.27$; для Ag, $\alpha_1 = 0.34$, $\alpha_2 = -0.01$; і для Al, $\alpha_1 = 0.45$, $\alpha_2 = -0.08$, де атомні одиниці використовуються в масштабі (т. е., $e^2/r_0 = 1$).

Нахил α_1 , є достатньо близько до значення, передбаченого Сеїдлом (Seidl); але для другого порядку відповідність тільки якісне. Також існують важливі невідповідності для маленьких алюмінієвих кластерів, які існують, ймовірно, через неточність моделі желе для цих кластерів (Хир, Мілані, Чателейн (Chattelain)). виходу електронів залежить як від температури, так і від стану

емітуючої поверхні, наявності на поверхні адсорбованих атомів і молекул.

Літій явно аномальний (рис. 1.11 (b)). Не дивлячись на те, що лінеаризація проходить через точки вимірювань з нахилом ($\alpha_1 = 0.41$) прийнятне що узгоджується з припущеннями Желе, вона екстраполюється до 2.0 eV в порівнянні з об'ємною роботою виходу, рівною 2.9 eV. Крім того, спантеличує відсутній в 20 крок. Це значні неточності моделі Желе і вони залишаються без пояснення. Проте, з початку квантохімічні обчислення Бустані (Boustani) поєднуються дуже добре із зміряними значеннями для $N \leq 10$.



- а) для кластерів Na, K і Al, в одиницях e^2/R , де R - класичний радіус кластера. Лінії представляють параболи і відповідають закритим оболонкам кластерів і об'ємній роботі виходу. Відповідні параметри даються в тексті; б) для літійових кластерів графік складається як в (а).

Рисунок 1.11 - Експериментальні потенціали іонізації

Заслуговує увагу і те, що класичні значення α_1 і β_1 , були предметом деякої суперечності (Бречинак (Brechignac)), і часто значення $\frac{3}{8}$ береться для α_1 і $\frac{5}{8}$ для β_1 (Вуд (Wood)). Хоча параметр, що веде до цих значень помилковий (Маків; Педью; Хир і Мілані), вони досить близькі до значень, знайдених Сеїдлом. Можливо, це заслуговує уваги для більш докладного розгляду цього цікавого

збігу. Виявляється, що $\frac{3}{8}$ - значення результату, коли обчислюється робота, що вимагається, для видалення електрона радіусом $r = 0$ на відстань d від поверхні класичної металеві сфери з радіусом R , де d прийняте, незалежно від R . Результат $\frac{1}{2}$ одержуємо при обчисленні роботи, що вимагається, для переміщення електрона з нескінченно малої величини r (де r не залежить від R) з внутрішньої області класичної металеві сфери на нескінченність. В той час, як друга процедура правильно описує класичне рішення, перша, здається, більш правильно описує квантомеханічне, принаймні, для сфер желе.

1.2.6 Подальше порівняння з теорією

Послідовні сферичні (Чоу) і сфероїдальні (Пензар і Екардт) обчислення желе в LDA передбачили потенціали іонізації для маленьких кластерів лугу. Для кластерів калія послідовні сферичні обчислення передбачають кроки для закриття оболонок для 8, 18, 20, 34, 58, і 92 електронів. Ці кроки, як правило, відповідають знайденим експериментально. Важлива невідповідність - те, що спостережуваний крок в 40 не передбачений, а передбачений великий крок в 34 насправді, досить слабкий, відповідаючи, ймовірно, закритій підоболонці деформованого кластера.

Відсутній крок в 40 важливий, оскільки експериментально – це, звичайно, головне закриття оболонки (оскільки він знаходиться в оболонковій моделі). Відзначимо, що крок в 40 передбачений для кластерів з малими радіусами Вігнера-Зейца r_s (тобто, Na і Li). Ці ефекти залишаються без пояснення.

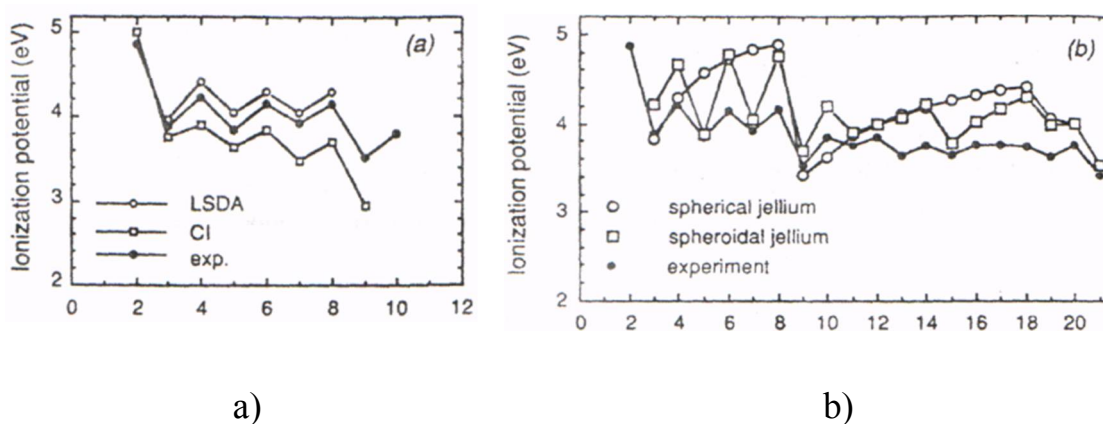
Заміряні і розраховані потенціали іонізації для кластерів натрію показані на рис. 1.12 Помічено, що значення, передбачені в послідовній моделі желе не дуже виразні (рис. 1.12 (b)). Зокрема сферичне желе не відтворює тонку структуру частково через еліпсоїдні спотворення і частково по кристало-польових ефектах. Для їх розуміння потрібні складніші підходи.

Послідовне сфероїдальне желе, розраховане для кластерів натрію, якісно відтворює частину тонкої структури, але розмір кроків оболонок набагато

більше, ніж спостережувані експериментально (рис. 1.12 (b)). Обчислення дійсно поліпшені виключенням сферичного обмеження, але згода з експериментом все ще досить слабка. Хоча великі невідповідності для найменших кластерів могли б очікуватися, систематичні переоцінки приблизно до 0.5 eV між 9 і 20 бентежать.

Перші принципові кванто-хімічні обчислення (Бостані (Boustani); Бонакик-Кутеки) доводяться більш реалістичною, ніж желе, де вони виконуються, т. е., для менших кластерів (рис. 1.12 (a)). Проте, цей збіг зменшується із збільшенням розмірів, можливо через збільшення обчислювальних труднощів в цих, вже дуже великих, системах.

Псевдопотенційні обчислення в LSDA (Мартін) дають дуже добрі результати для діапазону невеликого розміру, для якого вони були зроблені (рис. 1.12 (a)). Це - прекрасний результат, оскільки він показує, що погрішності наближень желе насправді через пропадаючої іонної структури, а не через LDA.



- a) обчислення локального спинового обертання і взаємодії конфігурацій, з початку обчислення Бонаки-Кутеки; b) сферичне желе в LDA (Чоу) і сфероїдальне желе в LDA (Пензар і Екардт)

Рисунок 1.12 - Порівняння експериментальних потенціалів іонізації для кластерів Na по різних теоріях

На основі дуже простих моделей, потенціали іонізації маленьких кластерів лугу (окрім Li) мають добре пояснення. Загальне зменшення пояснюється з

електростатичних міркувань. Суперпозиція тонкої структури викликана залежністю від величини змін позиції найвищих зайнятих рівнів і якісно пояснюється в еліпсоїдній оболонковій моделі. Далі структура перш за все приписується спиново- і кристало-польовим ефектам. Сильні непарно-парні чергування в кластерах Fe особливо інтригують і чекають переконливого теоретичного пояснення. Також інтригують аномальні результати для літєвих кластерів.

В експериментальних даних алюмінію, інші коефіцієнти також важливі. До $N = 13$, потенціал іонізації не зменшується, але потім взагалі описується простою моделлю. Тут кроки потенціалу іонізації пов'язані з електронною оболонковою структурою, з деякими модифікаціями, приписаними гібридизації і кристало-польовим ефектам. Відповідність моделі желе поліпшується із збільшенням розмірів.

Кванто-хімічні обчислення досить успішні в обчисленні потенціалів іонізації. Проте, в обчислювальному відношенні залежності дуже важкі для кластерів з більш ніж десять або біля того атомів. Псевдопотенційні обчислення в LSDA дають кращу угоду з експериментальними значеннями і в той же самий час в обчислювальному відношенні вимагають менше ніж, в першу чергу, кванто-хімічні методи. Набагато більш прості обчислення желе найбільш корисні для великих кластерів, але є серйозні невідповідності для маленьких кластерів.

1.3 Оболонкова модель для металевого кластера

1.3.1 Тривимірний ізотропний осцилятор

Ефективний одночастковий потенціал кластера може бути апроксимован різними способами. Необхідно створити один достатньо простий спосіб, який дозволить достатньо легко оцінити порядок величини фізичних властивостей. Спочатку, ми досліджуємо властивості тривимірного гармонійного осцилятора, на якому заснована модель Клеменгера-Нільсона. Ця модель для кластерів була

спочатку запропонована Клеменгером і заснована на ядерній моделі Нільсона. Вони широко використовуються в цьому розділі.

Отже, ефективний одночастковий Гамільтоніан для електронів з масою m :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 q^2}{2} - U\hbar\omega_0 [l^2 - n(n+3)/6] \quad (1.3)$$

де p і q - одноелектронний імпульс і узгоджений оператор, l - момент імпульсу, і n - номер оболонки. Третій член рівняння – негармонійна поправка, що змінює форму ями, і призначена для збереження середньої постійної енергії оболонки.

Просторовий ступінь на електронній густині заряду $\langle r^2 \rangle$ визначений формою ями і частотою осцилятора ω_0 (Клеменгер, Де Шаліт (de Shalit), Фешбек (Feshbach)). Зв'язок $\langle r^2 \rangle$ з розміром кластера $R_0 = r_s N^{1/3}$ постійний: $\hbar\omega_0 = E_F / N^{1/3}$, де E_F - об'ємна енергія Фермі і r_s – радіус Вігнера-Зейца.

Це масштабування енергії обґрунтовано в порівнянні з розрахунками желе і правильно описує межу великих N , воно часто використовується для коректування масштабу енергії для менших кластерів, порівнюючи з обчисленнями желе. З цих обчислень видно, що кроки оболонки менше ніж передбачені вище. Це може бути пояснено як результат зменшення електронної густини, яка у свою чергу, пов'язана з тим фактом, що електронна хмара тягнеться зовні поверхні желе. Зокрема це відоме з обчислень желе на об'ємних поверхнях (Ленг (Lang) і Кон (Kohn)) і для кластерів (Екард), для яких ефективний радіус електронної хмари більше, ніж радіус сфери желе, через виливання на електронному заряді. Отже, електронна густина і енергія Фермі зменшена, в порівнянні з об'ємним значенням. Зокрема якщо ефективний електронний радіус рівний $R_0 + \delta$, то вищезазначений параметр дає

$$\hbar\omega_0(N) \approx E_F^* N^{-1/3} = \frac{E_F N^{-1/3}}{(1 + \delta / R_0)^2} \quad (1.4)$$

Сферична модель оболонки дає припустити власні значення енергетичного спектру

$$E_n = h\omega_0 \left\{ \left(n + \frac{3}{2} \right) - U \left[l^2 - n(n+3)/6 \right] \right\} \quad (1.5)$$

Ці рівні як функції від U відображені на рис. 1.13 в модулях $h\omega_0$. З відповідним вибором для U (яке може залежати від n), ця модель може грубо відтворювати структури рівнів енергії різних ям (рис. 1.13). Крім того, якщо діаграма рівня розширена на негативні значення U , то енергетичні оболонки Кулонівського потенціалу будуть приблизно відтворені. Позитивні значення U збільшують енергії станів з низькими моментами імпульсів і зменшують більш високі, таким чином, виходить ефект, подібний зменшенню викривлення дна ями (тобто, від гармонійної форми до квадрата і далі до форми винної пляшки). Відзначимо, що значення U досить маленькі. Фактично, при $U = 0$ одержуємо достатньо добре наближення для маленьких кластерів.

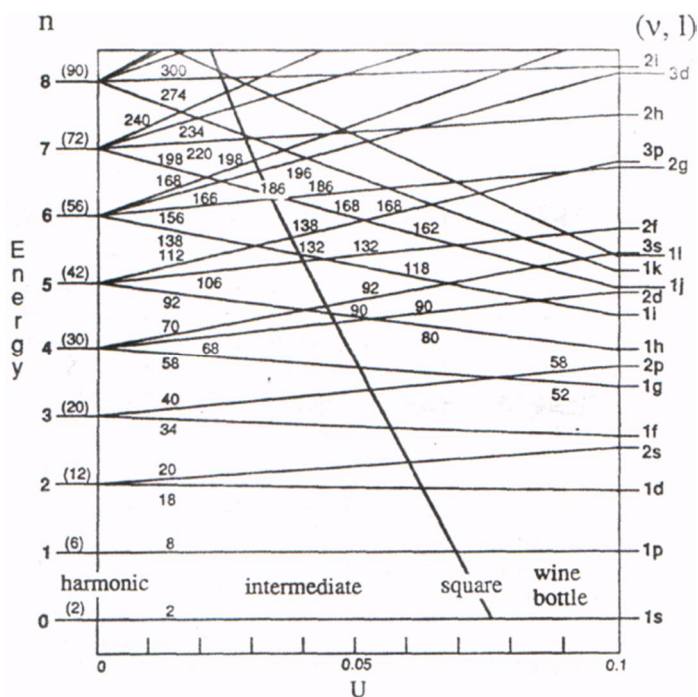


Рисунок 1.13 – Одночасткові рівні як функція негармонійного параметра спотворення U . $U=0$ відповідає гармонійному осцилятору; для позитивних значень U , викривлення дна ями зменшено як номінальне. Модуль енергії

приблизно рівний $E_F/N^{1/3}$, як і описано в тексті.

1.3.2 Еліпсоїдна оболонкова модель

1.3.2.1 Модель Клеменгера-Нільсона

Основне припущення моделі Клеменгера-Нільсона, як і моделі Нільсона, це те, що для фіксованого об'єму, форма кластера змінюється для мінімізації повної електронної енергії. Ігнорування ангармонійних умов (тобто, $U = 0$, в рівнянні (1.5) дає власні значення як функцію від форми

$$E(n_x, n_y, n_z) = h\omega_0 \left\{ \left(n_x + \frac{1}{2}\right) \frac{R_0}{R_x} + \left(n_y + \frac{1}{2}\right) \frac{R_0}{R_y} + \left(n_z + \frac{1}{2}\right) \frac{R_0}{R_z} \right\} \quad (1.6)$$

де R_x , R_y , і R_z - напіввісі еліпсоїда, і n_x , n_y , і n_z - квантові числа гармонійного осцилятора [тобто, для $1s$ станів $(n_x, n_y, n_z) = (0, 0, 0)$; для $1p$, вони рівні $(1,0,0)$, $(0,1,0)$, і $(0,0,1)$; для $n = 2$ відповідають $1d$, $2s$ рівні, які рівні $(2,0,0)$, $(0,2,0)$, $(0,0,2)$, $(1,1,0)$, $(0,1,1)$, тощо]. Об'єм зберігається при $R_x R_y R_z = R_0^3$.

Якщо форми ближче до сфероїдальних ($R_x = R_y$), тоді одночасткові енергетичні рівні можуть бути виражені в умовах параметра спотворення

$$\eta = 2 \frac{R_z - R_x}{R_z + R_x} \quad (1.7)$$

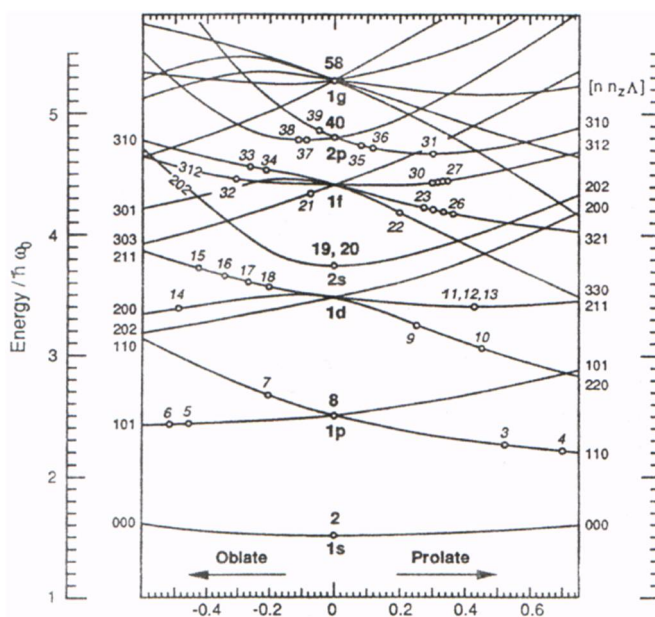
На діаграмі Клеменгера-Нільсона (рис. 1.14), показується одночасткова енергія як функція від η . (Тут включено негармонійне спотворення з $U = 0.04$, так, що розбивання сферичних оболонок відповідають обчисленням самоузгодженого сферичного желе.)

Отже, діаграма Клеменгера-Нільсона представляє одночасткову енергію як функцію від форми кластера. Скорочення симетрії від сферичної до

сфероїдальної знімає орбітальну звироднілість, що може бути помічено в діаграмі Клеменгера-Нільсона для $\eta \neq 0$. Крім спінової звироднілості, решта звироднілостей (тобто, для $l_z \neq 0$, які двократно звироднені) в еліпсоїдній моделі відсутні.

Повна енергія електрона може бути виражена в одиницях одночасткових енергій. Для гармонійного одночасткового потенціалу можна легко показати, що повна енергія електрона пов'язана з сумою одночасткових енергій:

$$E_{tot}(\eta, N) = \frac{3}{4} \sum E(\eta, n_x, n_y, n_z) \quad (1.8)$$



параметр розтягіння η

Рисунок 1.14 Діаграма Клеменгера-Нільсона. Номери кластерів розташовані в найвищих зайнятих рівнях і в рівноважній конфігурації η .

Щоб отримати енергетичні рівні певного кластера, малюється вертикальна лінія через $\eta_0(N)$, і перетини з кривими енергетичних рівнів відповідають енергетичним рівням кластера. Діаграма Клеменгера-Нільсона поза сумнівом чудовий (хоча і дуже спрощений) спосіб уявлення відразу структури одночасткових рівнів енергії для всіх кластерів.

На рис. 1.15 показана структура енергетичних рівнів сфероїдального кластера. Збіг з теоретичними наближеннями поліпшений, ніж на рис. 1.5 завдяки включенню ефектів електронного виплискування.

Включення негармонійних елементів важливо, головним чином, для великих кластерів і викликає розщеплювання в сферичних оболонках гармонійного осцилятора, наприклад, між $1p$ і $2s$ рівнями. З цими елементами аналіз трохи ускладнений.

1.3.2.2 Еліпсоїдні спотворення

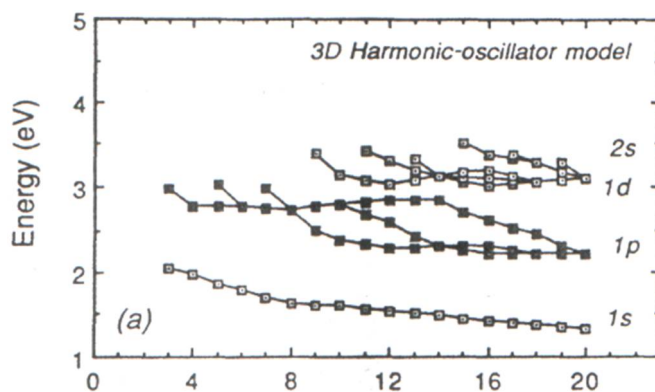
Форми кластерів в попередньому підрозділі повинні були бути сфероїдальними, тобто $R_x = R_y$. Видалення цих обмежень дозволяє кластерам приймати еліпсоїдальні форми. Якщо нехтувати негармонійними умовами (тобто, $U = 0$), то повна енергія

$$E_{tot} = h\omega_0 R_0 \sum_{occ} \left[\left(n_x + \frac{1}{2}\right) \frac{R_0}{R_x} + \left(n_y + \frac{1}{2}\right) \frac{R_0}{R_y} + \left(n_z + \frac{1}{2}\right) \frac{R_0}{R_z} \right] = h\omega_0 R_0 \left[\frac{C_x}{R_x} + \frac{C_y}{R_y} + \frac{C_z}{R_z} \right] \quad (1.9)$$

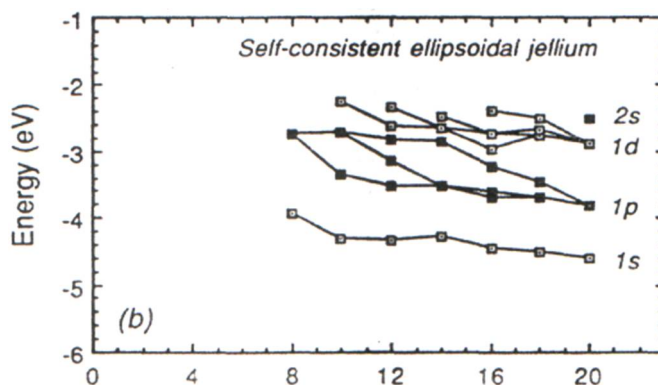
де $R_x R_y R_z = R_0^3 = N r_s^3$. Знайти формулу форму кластера аналітично тривіально (тобто, $(R_{x0}/R_0)^3 = C_x^2/C_y C_z$, тощо). Навпаки, для еліпсоїдних кластерів іноді зручно визначити форму в параметрах β і γ , які виражені в одиницях вісів, отримаємо

$$\begin{aligned} R_x &= R_0 \exp\{-5/4\pi\beta \cos(\gamma - 2\pi/3)\} \\ R_y &= R_0 \exp\{-5/4\pi\beta \cos(\gamma - 2\pi/3)\} \\ R_z &= R_0 \exp\{-5/4\pi\beta \cos(\gamma)\}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

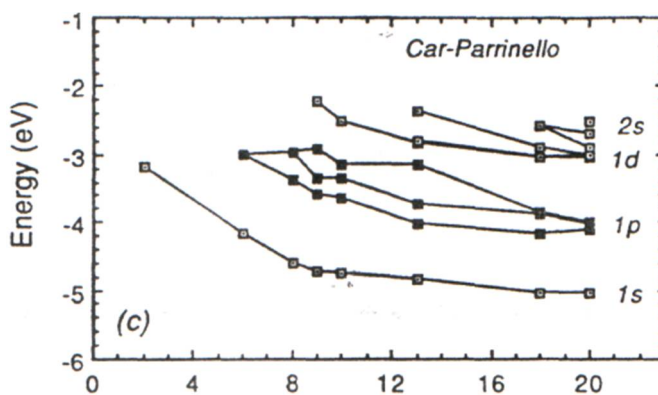
Відзначимо, що β пов'язано з η в сфероїдальному випадку $\beta = (8\pi/15)\ln(2-\eta)/(2+\eta)$. Ця система координат особливо корисна для опису форми коливань системи (Хілл, Вілер).



a)



b)



c)

а) модель тривимірного гармонійного осцилятора; б) обчислення самоузгодженого сфероїдального желе; с) обчислення молекулярної динаміки Кара-Парінілло.

Рисунок 1.15 Власні значення енергії еліпсоїдної оболонкової моделі
(Клеменгера-Нільсона)

2 ФОРМУЛЮВАННЯ ПРОБЛЕМИ ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРУ

2.1 Аналіз моделей

2.1.1 Частинка в потенційному полі. Прямокутні координати. Загальний розгляд проблеми

Завдяки тому, що рівняння Шредінгера може бути розділено на незалежні змінні, можна провести розрахунок по одній координаті, а потім підсумувати по всіх трьох координатах.

Розглянемо частинку маси m , здатну переміщатися по вісі x під дією деякого потенціалу $V(x)$. Рівняння Шредінгера записується у вигляді

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \Psi(x, t) \quad (2.1)$$

Ми займемося дослідженням стаціонарних станів. Якщо E є енергія стаціонарного стану, то

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.2)$$

при чому функція $\psi(x)$ є рішенням стаціонарного рівняння Шредінгера

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi = E\psi \quad (2.3)$$

Позначимо

$$V(x) = \frac{\hbar^2}{2m} U(x), \quad E = \frac{\hbar^2}{2m} \varepsilon \quad (2.4)$$

що дозволяє переписати попереднє рівняння у формі

$$\psi'' + (\varepsilon - U(x))\psi = 0 \quad (2.5)$$

Це диференціальне рівняння Штурма-Ліувілля. Ми цікавимося обмеженими, безперервними і його рішеннями, що диференціюються у всьому інтервалі $(-\infty, +\infty)$.

Якщо таке рішення існує, то всяке інше рішення, одержуване множенням на постійний коефіцієнт, володітиме аналогічними властивостями, тому ми не розрізнятимемо рішення, відмінні на постійний множник. Якщо допустимі два лінійно незалежних рішення, то всяка їх лінійна комбінація також буде допустимим рішенням. В цьому випадку говорять, що власне значення має звироднілість кратності або порядку 2. За визначенням кратність, або порядок звироднілості - є число лінійно незалежних власних функцій, що належать даному власному значенню.

Якщо ψ у рівнянні (2.5) є власна функція, то її дійсна і уявна частини також є власними функціями (у разі відсутності звироднілості вони відрізняються тільки на постійний множник). Тому для знаходження всіх власних функцій, відповідних даному власному значенню, достатньо знати всі дійсні власні функції. Це зауваження істотно спрощує обчислення.

Для прояву типово квантових ефектів необхідно, щоб потенціал $U(x)$ помітно змінювався на відстанях порядку довжини хвилі. Найпростішим типом потенціалу, що відповідає цій вимозі, є прямокутний потенціал: це потенціал, що володіє розривами безперервності першого роду (тобто різкими скачками кінцевої величини) в деяких крапках, а між цими крапками постійний. Вісь x таким чином підрозділяється на деяке число інтервалів, в кожному з яких потенціал має цілком певне постійне значення

Наявність розривів першого роду у потенціалу $U(x)$ не змінює умови регулярності, яким повинна задовольняти функція ψ . Дійсно, згідно рівнянню Шредінгера $\psi'' = (U - \varepsilon)\psi$.

Отже, в точках стрибків потенціалу функція ψ'' також розривна, але первісна ψ' , а також ψ залишаються усюди безперервними функціями.

2.1.2 Частинка в потенційному полі

Як другий простий приклад ми розглянемо випадок нескінченно глибокої прямокутної потенційної ями. Значення потенціалу на дні ями вважатимемо початком відліку значень енергії. Ця область нульового потенціалу займає деяку ділянку вісі $(-\infty, +\infty)$; з обох боків інтервал обмежений нескінченно високими потенційними бар'єрами (рис. 2.1).

Задача про власні значення зводиться до знаходження функції ψ , що звертається в нуль в крапках $+a/2$ і $-a/2$ і задовольняючої в інтервалі $(-a/2, +a/2)$ рівнянню Шредінгера $\psi'' + \varepsilon\psi = 0$.

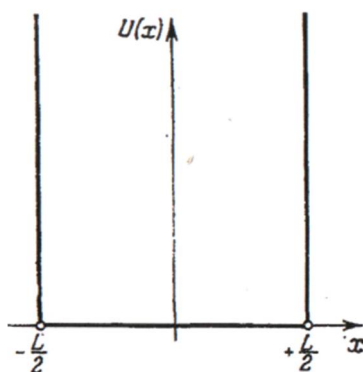


Рисунок 2.1 - Нескінченно глибока прямокутна потенційна яма

Загальне рішення є лінійна комбінація $\sin kx$ і $\cos kx$ ($k = \sqrt{\varepsilon}$). Рішення, одночасно задовольняючі двом граничним умовам, існують тільки при деяких дискретних значеннях ε , а саме (у атомних одиницях):

$$\varepsilon_n = \frac{n^2 \pi^2}{a^2}, \quad (2.6)$$

(рішення, для яких $ka = n\pi$). Кожному з цих значень ε_n , відповідає одна і лише одна власна функція (звироднілості немає), а саме:

$$\psi_n = \cos \frac{n\pi}{a} x \quad \text{при } n \text{ непарному} \quad (2.7.a)$$

$$\psi_n = \sin \frac{n\pi}{a} x \quad \text{при } n \text{ парному} \quad (2.7.б)$$

Цей простий результат викликає цілий ряд загальних зауважень. По-перше, даний результат принципово відрізняється від результату класичної механіки. В тому ж потенціалі класична частинка може рухатися при будь-якій позитивній енергії. Це буде періодичний рух туди і назад між двома потенційними стінками, що знаходяться на кінцях інтервалу $(-a/2 + a/2)$. В квантовій механіці рух може мати місце тільки при деяких певних дискретних значеннях енергії: енергія частинки квантується.

Друге зауваження торкається парності власних функцій. Функції парні, якщо n непарний (рівняння (2.7.a)), і непарні, якщо n парно (рівняння (2.7.б)). Та обставина, що власні функції володіють певною парністю, пов'язана з властивостями потенціалу, який є парною функцією щодо початку координат:

$$U(x) = U(-x).$$

Останнє зауваження відноситься до числа вузлів власних функцій. За визначенням вузли суть крапки, в яких функція звертається в нуль (за винятком нулів на кінцях інтервалу $-a/2 + a/2$). Число вузлів монотонно росте із зростанням власного значення енергії, воно збільшується на одиницю при переході від деякого власного значення до найближчого подальшому: власна функція основного стану ψ_1 не має вузлів ..., власна функція $n - 1$ -го збудженого стану

Ψ_n має $n - 1$ вузол і т.д. Корисно підкреслити аналогію з числом вузлів стаціонарних станів закріпленої на кінцях струни, що коливається. Схожість тут повна, оскільки математично обидві задачі тотожні.

2.1.3 Потенційна яма кінцевої глибини

Розглянемо частинку з потенційною енергією

$$U(x) = \begin{cases} U_0, & x < -\frac{a}{2}; \\ 0, & -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}; \\ U_0, & x > \frac{a}{2}, \end{cases}$$

графік якої зображен на рис. 2.2

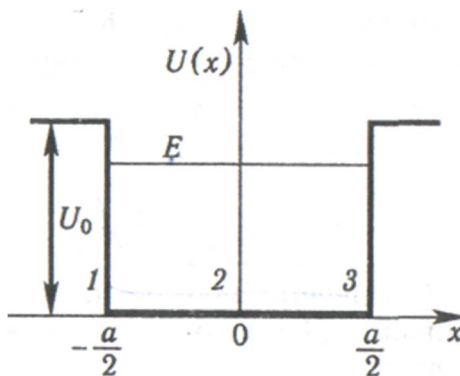


Рисунок 2.2 - Потенціальна яма скінченної глибини

Будемо шукати спектри хвильових функцій та енергії частинки у потенційній ямі, тобто в області 2 $\left(-\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}\right)$ при $E < U_0$. У цьому разі $U(x) = 0$ і стаціонарне рівняння Шредінгера має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_2}{dx^2} = E\Psi_2$$

або

$$\frac{d^2\Psi_2}{dx^2} = -k^2\Psi_2, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (2.8)$$

Потенціальна енергія $U(x) = 0$ інваріантна щодо перетворення інверсії $x \rightarrow -x$, тому стани частинки поділяються на парні та непарні, у зв'язку з чим два частинних розв'язки рівняння запишемо у вигляді

$$\Psi_2^{(+)}(x) = A_1 \cos kx, -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}; \quad (2.9)$$

$$\Psi_2^{(-)}(x) = A_2 \sin kx, -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}. \quad (2.10)$$

Оскільки $U_0 \neq \infty$, частинка може проникати в області 1 і 3.

В області 1 рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_1}{dx^2} + U_0\Psi_1 = E$$

тобто

$$\frac{d^2\Psi_1}{dx^2} = \alpha^2\Psi_1, \quad \alpha^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} = \frac{2mU_0}{\hbar^2} - k^2, \quad (2.11)$$

Має загальний розв'язок

$$\Psi_1(x) = Be^{\alpha x} + Be^{-\alpha x}$$

Однак з умови $\Psi_1(-\infty) = 0$ випливає, що $B_1 = 0$; тому

$$\Psi_1(x) = Be^{\alpha x}, \quad x < -\frac{a}{2} \quad (2.12)$$

В області 3 рівняння Шредінгера за формою збігається з (2.11):

$$\frac{d^2\Psi_3}{dx^2} = \alpha^2\Psi_3$$

тому

$$\Psi_3(x) = Ce^{-\alpha x} + C_1e^{\alpha x}, \quad x > \frac{a}{2}.$$

Як застосувати умову $\Psi_3(\infty) = 0$, то дістанемо $C_1 = 0$; отже

$$\Psi_3(x) = Ce^{-\alpha x}, \quad x > \frac{a}{2}. \quad (2.13)$$

Використаємо тепер неперервність хвильової функції та її похідної у точках стрибкоподібної зміни потенціальної енергії (в точках $x = \pm \frac{a}{2}$). У зв'язку з інваріантністю потенціальної енергії щодо перетворення $x \rightarrow -x$ досить використати точку $x = \frac{a}{2}$. Тоді можна записати

$$\Psi_2\left(\frac{a}{2}\right) = \Psi_3\left(\frac{a}{2}\right); \quad \Psi_2'\left(\frac{a}{2}\right) = \Psi_3'\left(\frac{a}{2}\right). \quad (2.14)$$

Розглянемо спочатку парні стани частинки $\Psi_2^{(+)}(x)$. Підставивши в (2.14) розв'язки (2.9) та (2.13), запишемо систему рівнянь

$$A_1 \sin \frac{ka}{2} = Ce^{-\alpha \frac{a}{2}}$$

$$A_1 k \cos \frac{ka}{2} = -C \alpha e^{-\alpha \frac{a}{2}}$$

з якої можна дістати рівняння

$$\operatorname{tg} \frac{ka}{2} = -\frac{\alpha}{k} \quad (2.15)$$

Користуючись правилами розв'язування тригонометричних рівнянь і застосовуючи властивості обернених тригонометричних функцій, можна записати ($k > 0$)

$$\frac{ka}{2} = N\pi + \operatorname{arctg} \frac{\alpha}{k} = N\pi + \left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \frac{\alpha}{k} \right) = \left(N + \frac{1}{2} \right) \pi - \operatorname{arcsin} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{k^2}}}, N = 0, 1, 2, \dots$$

Із (2.8) та (2.11) випливає, що $k^2 + \alpha^2 = 2mU_0 / \hbar^2$;

тому

$$ka = (2N + 1)\pi - 2 \operatorname{arcsin} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}} = n\pi - 2 \operatorname{arcsin} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}, n = 1, 3, 5, \dots \quad (2.16)$$

Рівняння (2.16) – трансцендентне. Його можна розв'язати графічним способом. Для цього слід побудувати графіки функцій

$$f(k) = ak;$$

$$\varphi_n(k) = n\pi - 2 \operatorname{arcsin} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}, n = 1, 3, 5, \dots,$$

і знайти значення $k = k_n$, що відповідають точкам перетину кривих. Набір значень k_n визначаю спектр енергії частинки у парних станах $\Psi_2^{(+)}(x) = \Psi_n^{(+)}(x)$, тобто

$$E_n^{(+)} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, n = 1, 3, 5, \dots, \quad (2.17)$$

та спектр хвильової функції

$$\Psi_n^{(+)}(x) = A_1 \cos k_n x. \quad (2.18)$$

Перейдемо тепер до непарних станів $\Psi_n^{(-)}(x) = A_2 \sin kx$. Підстановка функцій (2.10) і (2.13) у (2.14) приводить до системи рівнянь

$$\begin{aligned} A_2 k \sin \frac{ka}{2} &= C e^{-\alpha \frac{a}{2}} \\ A_2 k \cos \frac{ka}{2} &= -C \alpha e^{-\alpha \frac{a}{2}}, \end{aligned}$$

з якої випливає рівняння

$$\operatorname{ctg} \frac{ka}{2} = -\frac{\alpha}{k}. \quad (2.19)$$

Із нього знаходимо ($k > 0$)

$$\frac{ka}{2} = N\pi + \operatorname{arctg} \left(-\frac{\alpha}{k} \right) = N\pi + \left(\pi - \operatorname{arctg} \frac{\alpha}{k} \right) = (N+1)\pi - \operatorname{arcsin} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}, N = 0, 1, 2, \dots$$

Отже,

$$ka = (2N+1)\pi - 2 \operatorname{arcsin} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}} = n\pi - 2 \operatorname{arcsin} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}, n = 2, 4, 6, \dots \quad (2.20)$$

Корені цього рівняння k_n визначають спектр енергії частинки у непарних

станах

$$E_n^{(-)} = \frac{k_n^2 \hbar^2}{2m}, n = 2, 4, 6, \dots \quad (2.21)$$

та спектр хвильової функції

$$\Psi_n^{(-)}(x) = A_2 \sin k_n x, n = 2, 4, 6, \dots \quad (2.22)$$

Із (2.16) і (2.20) та (2.17) і (2.22) випливає, що енергію частинки можна обчислювати за допомогою однієї формули

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, n = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.23)$$

при чому значення k_n визначаються з рівняння

$$ka = n\pi - 2 \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.24)$$

Хвильові функції мають вигляд

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \psi_n^{(+)}(x) = A_1 \cos k_n x, n = 1, 3, 5, \dots; \\ \psi_n^{(-)}(x) = A_2 \sin k_n x, n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (2.25)$$

Число коренів рівняння (2.24) дорівнює числу точок перетину кривих, які зображують функції $f(k)$, $\varphi_n(k)$ на рисунку 2.3. Отже, криві перетинаються, якщо

$$f(k_{\max}) > \varphi_n(k_{\max}),$$

тобто

$$ak_{\max} > n\pi - 2 \arcsin \frac{\hbar k_{\max}}{\sqrt{2mU_0}} \quad (2.26)$$

значення k_{\max} впливає з рівності

$$\frac{\hbar k_{\max}}{\sqrt{2mU_0}} = 1, \quad \text{тобто} \quad k_{\max} = \frac{\sqrt{2mU_0}}{\hbar};$$

тому критерій (2.26) набирає вигляду

$$a\sqrt{2mU_0} > (n-1)\pi\hbar. \quad (2.27)$$

При $n = 1$ ця умова задовольняється завжди, тобто рівняння (2.26) має принаймні один корінь. Це означає, що існує не менше одного рівня енергії частинки у потенціальній ямі.

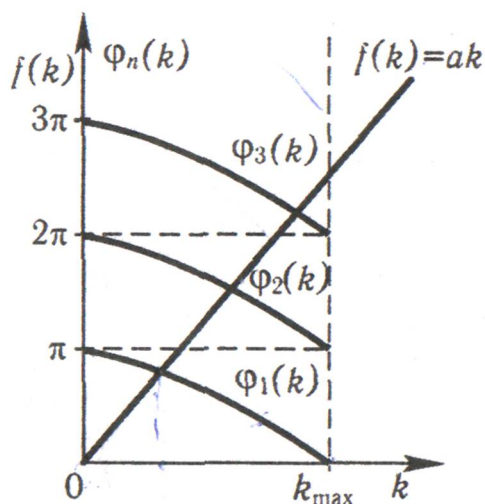


Рисунок 2.3 - Графічне розв'язання рівняння (2.24)

При $U_0 = \infty$ рівняння (2.24) спрощується:

$$k_n = \frac{n\pi}{a};$$

тому з (2.23) дістанемо формулу

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, n = 1, 2, 3, \dots,$$

яка збігається з формулою (2.6).

2.2.1 Частинка в центрально-симетричному потенційному полі. Загальний розгляд проблеми

Дослідження фізичної системи по суті зводиться до рішення відповідного стаціонарного рівняння Шредінгера. Зокрема, з цим рівнянням ми стикаємося при рішенні задачі визначення рівнів енергії зв'язаних станів, тобто власних значень дискретного спектру гамільтоніана.

Рівняння Шредінгера хвильової механіки є рівнянням в приватних похідних другого порядку. Для одновимірної системи воно зводиться до звичайного диференціального рівняння. Задача стає набагато більш важкою, якщо фізична система має багато степенів свободи. Проте властивості симетрії, якими може володіти гамільтоніан, істотно полегшує рішення рівняння. Може виявитися, що вдала заміна змінних приведе до рівняння в приватних похідних із змінними, що розділяються; задача на власні значення в цьому випадку розпадається на декілька задач з меншим числом змінних, тобто більш простих.

Саме це має місце при рішенні задачі про частинку, що рухається в центрально-симетричному потенційному полі, коли потенціал залежить тільки від відстані до центру r , але не від напрямку радіусу-вектора r . Якщо гамільтоніан володіє сферичною симетрією, то змінні повністю розділяються в сферичних координатах; після відділення кутових змінних рівняння Шредінгера зводиться до звичайного диференціального рівняння щодо радіальної змінної, яке завжди може проінтегрувати, хоча б чисельними методами.

Розглянемо рівняння Шредінгера для частинки з масою m , що рухається в полі центрально-симетричного потенціалу $V(r)$. Якщо p — імпульс частинки, а r - її радіус-вектор, то гамільтоніан частинки виражається формулою

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (2.28)$$

і тоді стаціонарне рівняння Шредінгера приймає вигляд

$$H\psi(r) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (2.29)$$

З огляду на те, що гамільтоніан володіє сферичною симетрією, проведемо дослідження в сферичних координатах.

Як полярна вісь, як завжди, виберемо вісь z , тоді декартові координати (x, y, z) виражаються через сферичні координати (r, θ, φ) відомими формулами (рис. 2.4):

Вираз для потенційної енергії V в сферичних координатах нам дано; треба знайти вираз для кінетичної енергії $p^2/2m$, інакше кажучи, виразити в сферичних координатах диференціальний оператор

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

$$x = r \sin\theta \cos\varphi, \quad y = r \sin\theta \sin\varphi, \quad z = r \cos\theta \quad (2.30)$$

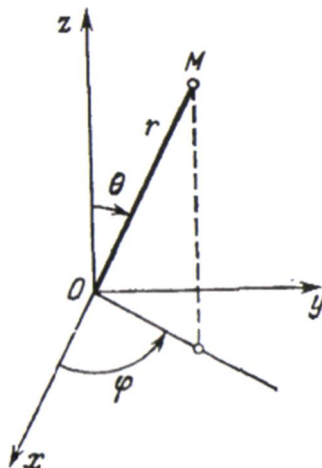


Рисунок 2.4 - Сферичні і декартові координати.

Вираз для потенційної енергії V в сферичних координатах нам дано; треба знайти вираз для кінетичної енергії $p^2/2m$, інакше кажучи, виразити в сферичних координатах диференціальний оператор

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Це можна зробити безпосередньо за допомогою формул перетворення (2.30). Обчислення досить довге, але не представляє серйозні труднощі; ми не будемо його тут приводити. Натомість, щоб краще зрозуміти фізичне значення результату, ми спробуємо виразити кінетичну енергію $p^2/2m$ не через диференціальні оператори $\partial/\partial r$, $\partial/\partial \theta$, $\partial/\partial \varphi$, а через побудовані з цих диференціальних операторів ермітові оператори, які мають більш наочний фізичний сенс.

Так, замість того, щоб використовувати диференціальний оператор $\partial/\partial \varphi$, зручніше мати справу з z -компонентою моменту імпульсу, яка виражається формулою

$$l_z \equiv xp_y - yp_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (2.31)$$

Оскільки $V(r)$ не залежить від φ , очевидно, що l_z комутує з потенційною енергією. Проте l_z комутує також до з кінетичною енергією $p^2/2m$.

З виразу для гамільтоніана в сферичних координатах

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{l^2}{2mr^2} + V(r) \quad (2.32)$$

і квадрата моменту імпульсу

$$l^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (2.33)$$

видно, що оператори H і l^2 комутують. Це можна було передбачати: оскільки H комутує з l_x , l_y , l_z , він комутує і з будь-якою функцією від цих операторів і, зокрема, з l^2 . Спостерігаєм H і l^2 мають (принаймні одну) загальну базисну систему. Тому рішення проблеми власних значень H слід проводити в два етапи: розв'язати проблему власних значень l^2 , а потім шукати власні функції оператора l^2 , що задовольняють рівнянню Шредінгера. Конкретна форма потенціалу $V(r)$ гратиме роль тільки на другому етапі обчислень.

При знаходженні повної системи власних функцій оператора l^2 змінна r є параметром і може бути тимчасово опущений, оскільки оператор l^2 діє тільки на кутові змінні θ і φ .

Оператор l^2 комутує з кожною компонентою моменту імпульсу, зокрема, він комутує з l_z . В теорії спеціальних функцій показується, що загальними власними функціями операторів l^2 і l_z , визначених виразами (2.33) і (2.31), є сферичні функції $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Різні сферичні функції наголошуються індексами l і m , причому l може приймати всі цілі позитивні значення і нуль, а m - всі цілі значення від $-l$ до $+l$. Маємо:

$$l^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.34)$$

$$l_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m \hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.35)$$

де ($l = 0, 1, 2 \dots \infty$; $m = -l, -l+1 \dots +l$).

В просторі функцій, що квадратично інтегруються, від θ і φ , тобто в просторі функцій, визначених на сфері радіусу l , що квадратично інтегруються, сферичні функції утворюють повну ортонормовану систему. Слід враховувати, що скалярний добуток визначається в цьому випадку як інтеграл по сфері одиничного радіусу, причому елемент поверхні виражається формулою

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$$

Співвідношення ортонормованості записуються у вигляді

$$\int Y_l^{*m} Y_{l'}^{m'} d\Omega \equiv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta Y_l^{*m}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.36)$$

Кожній парі квантових чисел (l, m) відповідає одна сферична функція. Вимагаючи, щоб функція $\psi(r, \theta, \varphi)$ була загальною власною функцією операторів l^2 і l_z , що належить власним значенням $l(l+1)\hbar^2$ і $m\hbar$ відповідно, ми визначаємо її кутову залежність: функція $\psi(r, \theta, \varphi)$ має форму $f(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$.

Перейдемо тепер до другого етапу рішення рівняння Шредінгера. Ми повинні знайти загальні власні функції комутуючих операторів H^2 , l^2 і l_z . Вони є рішеннями рівняння Шредінгера вигляду:

$$\psi_l^m(r, \theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi) \chi_l(r) \quad (2.37)$$

З того, що ψ_l^m є рішення рівняння Шредінгера в сферичних координатах

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{l^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (2.38)$$

а Y_l^m власна функція l^2 (рівняння (2.34)) слідує, що $\chi_l(r)$ задовольняє лінійному диференціальному рівнянню другого порядку

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) - E \right] \chi_l(r) = 0 \quad (2.39)$$

$$\text{де } p_r^2 \equiv -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r.$$

Зручно ввести позначення

$$y_l(r) = r \chi_l(r) \quad (2.40)$$

і замінити рівняння (2.39) еквівалентним радіальним рівнянням

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) - E \right] y_l(r) = 0 \quad (2.41)$$

яке має велику схожість з одновимірним рівнянням Шредінгера. Відзначимо, що норма ψ_l^m , після проведення інтеграції по кутах, визначається виразом

$$\langle \psi_l^m, \psi_l^m \rangle = \int_0^\infty r^2 |\chi_l(r)|^2 dr = \int_0^\infty |y_l(r)|^2 dr \quad (2.42)$$

і що умова ермітовості p_r еквівалентно умові

$$y_l(0) = 0 \quad (2.43)$$

Нас цікавитимуть не всі можливі рішення радіального рівняння (2.41),

оскільки для того, щоб функція ψ_l^m була прийнятною як власна функція необхідно, щоб u_l задовольняла деяким умовам регулярності. Потрібно: а) досліджуючи поведінку u_l на початку координат, переконатися в тому, що ψ_l^m дійсно є рішенням рівняння Шредінгера у всьому просторі, включаючи початок координат; б) поставити умову, щоб рішення було нормованим.

В цілях уточнення умов регулярності розглянемо докладніше поведінку рішень рівняння (2.41) поблизу початку координат. Припустимо, що потенціал $V(r)$ обмежений у всьому інтервалі, окрім, мабуть, початку координат, де допустима сингулярність типу $1/r$. Ці припущення виконуються у всіх практично цікавих випадках. За таких умов рівняння (2.41) допускає одне «регулярне» рішення R_l (визначене з точністю до постійного множника), яке на початку координат звертається в нуль як r^{l+1} ; інше рішення поблизу початку координат поводить як $(1/r)^l$.

Всяке рішення типу $(1/r)^l$ повинне бути відкинуто, оскільки воно не задовольняє принаймні одній з умов а) і б). Дійсно, якщо $l \neq 0$, інтеграл від квадрата модуля такого рішення розходиться в нулі і згідно рівнянню (2.42) функція ψ_l^m , утворена з такого рішення, не належить простору Гільберта (умова б)). Помітимо, що розбігність в нулі має місце і для власного диференціала функції ψ_l^m . Тому дане рішення повинне бути відкинуто як у разі дискретного спектру E , так і у разі безперервного спектру.

Це міркування непридатне при $l = 0$. Але в цьому випадку відповідна хвильова функція ψ_0 не задовольняє рівнянню Шредінгера (умова а)). Дійсно, поблизу початку координат ця функція поводить як $1/r$ і, оскільки $\Delta(1/r) = -4\pi\delta(r)$, маємо

$$(H - E)\psi_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\delta(r)$$

Таким чином, ми повинні зберегти тільки «регулярні» рішення або, що те ж

саме, рішення, що задовольняють умові (2.43). При цьому функція ψ_l^m є рішенням рівняння Шредінгера усюди, включаючи початок (умова а)). Далі, оскільки інтеграл нормування сходиться на початку координат, виконання умови приналежності ψ_l^m або її власного диференціала простору Гільберта (умова б)) залежатиме виключно від поведінки цього рішення на нескінченності.

Доповнене умовою (2.43) радіальне рівняння (2.41) є рівнянням Шредінгера, одновимірний рух частинки, що описує, з масою m за наявності потенціалу $V(r) + l(l+1)\frac{\hbar^2}{2mr^2}$ в області $(0, \infty)$ і нескінченно великого відштовхуючого потенціалу в області $(-\infty, 0)$. Рішення рівняння Шредінгера в трьох вимірюваннях звелось, таким чином, до одновимірного рівняння Шредінгера. Всі властивості такого рівняння залишаються справедливими і в нашому випадку, не дивлячись на сингулярність «еквівалентного потенціалу» типу $l(l+1)/r^2$ на початку координат.

Природа спектру енергії і власних функції радіального рівняння (2.41) при заданому значенні l залежить від асимптотичної поведінки рішень рівняння, регулярних на початку координат.

Припустимо, наприклад, що при $r \rightarrow \infty$ потенціал $V(r)$ прагне нуля швидше $1/r$:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rV(r) = 0$$

Енергетичний спектр складається з двох частин:

а) якщо $E < 0$, то будучи регулярним на початку рішення нескінченно росте по абсолютній величині як e^{xr} , де $\hbar x = \sqrt{-2mE}$, окрім деяких дискретних значень $E_l^{(1)}$, $E_l^{(2)}$, для яких $y_l \sim e^{-xr}$.

Ці значення і є єдино можливими власними значеннями. Кожному з них відповідає радіальна функція з обмеженою нормою;

б) якщо $E > 0$, то регулярне на початку координат рішення нескінченно

осцилює згідно закону

$$y_l \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sin\left(kr - \frac{l}{2}\pi + \delta_l\right) \quad \left(k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right)$$

Воно прийнятне як власне рішення при будь-яких значеннях $E > 0$ і представляє стан безперервного спектру. Постійна δ_l називається зсувом фази або просто фазою (додатковий член $-l\pi/2$ доданий для того, щоб при $V(r) = 0$ виконувалася рівність $\delta_l=0$). Фаза δ_l є важливою величиною: вона характеризує асимптотичну поведінку регулярного рішення у разі безперервного спектру і грає істотну роль в задачах про розсіяння.

Якщо потенціал V при $r \rightarrow \infty$ прагне нуля як $1/r$ або ще повільніше (але монотонним чином), та асимптотична поведінка рішень не така проста, проте основний результат, що стосується природи спектру, залишається в силі: це усюди не вироджений спектр, що включає безперервну область для позитивних енергій і послідовність (нескінченну рахункову) негативних дискретних рівнів енергії.

Залишається показати, що при заданому значенні l безліч побудованих нами власних функцій $y_l(r)$ утворює повну систему в тому значенні, що будь-яка функція, що квадратично інтегрується, від r , визначена на напіввісі $(0, \infty)$, може бути розкладена в ряд по цих власних функціях. Ми приймемо, що це так для всіх потенціалів, що розглядаються надалі; в протилежному випадку гамільтоніан H би не спостерігався.

Підводячи підсумки, констатуємо, що спостерігаємо H , l^2 і l_z складають повний набір комутуючих спостережуваних. Задача побудови загальних власних функцій H , l^2 і l_z зводиться до розділення в рівнянні Шредінгера кутових змінних і радіальної змінної. Якщо фіксувати власні значення $l(l+1)\hbar^2$ і $m\hbar$ операторів l^2 і l_z відповідно, то власні функції мають вигляд

$$\psi_l^m = y_l(r) \frac{Y_l^m(\theta, \varphi)}{r} \quad (2.44)$$

де $u_l(r)$ є рішення радіального рівняння (2.41), яке обертається в нуль на початку координат і залишається обмеженим у всьому просторі.

Часто говорять, що така власна функція представляє стан з моментом імпульсу l або, точніше, що частинка володіє моментом імпульсу l з компонентній m щодо вісі z . Нагадаємо, що l і m цілі числа і що $l \geq 0$, $-l \leq m \leq l$. Згідно традиційної спектроскопічної термінології l називається азимутним квантовим числом, а m - магнітним квантовим числом. За традицією більш низькі стани моменту імпульсу наголошуються буквами алфавіту, а не чисельними значеннями азимутного квантового числа: значенням $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ відповідають букви $s, p, d, f, g, h \dots$

Природа спектру H залежить від поведінки потенціалу $V(r)$ на нескінченності. Зокрема, якщо $V(r)$ прагне (монотонно) нуля, енергетичний спектр містить деяке число негативних дискретних значень і безліч позитивних значень.

Кожне з власних значень безперервного спектру нескінченно вироджений. Дійсно, для будь-яких можливих значень (l, m) моменту імпульсу існує власна функція з позитивною енергією E .

Рівні енергії дискретного спектру E_{kl} можуть бути відзначений двома індексами, азимутним квантовим числом l і радіальним квантовим числом k , дозволяючи розрізнити власні значення радіального рівняння при заданому l . Немає ніяких причин, по яких радіальні рівняння, відповідні різним значенням квантового числа l , могли б мати однакові власні значення: в загальному випадку власні значення E_{kl} все різні, але кожне $(2l+1)$ раз вироджений, оскільки кожному відповідає стільки лінійно незалежних власних функцій, скільки при даному l є можливих значень магнітного квантового числа m , тобто $-l, -l+1 \dots +l$.

Для деяких приватних форм потенціалу $V(r)$ може трапитися, що деякі з власних значень E_{kl} співпадають; в цьому випадку звироднілість збільшується.

2.2.2 Нескінченно глибока сферична прямокутна яма

Якщо в інтервалі $(0, \infty)$ існують області, де потенціал $V(r)$ має постійне значення $V(r) = V_0 = \text{const}$, то в цих областях радіальне рівняння приймає особливо просту форму і його загальне рішення є лінійною комбінацією добре відомих функцій, а саме сферичних функцій Бесселя.

Припустимо, що $E > V_0$. Якщо покласти

$$k = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}, \quad \rho = kr \quad (2.45)$$

то рівняння (2.41) приймає вигляд

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] y_l = 0$$

Тоді радіальна функція $f_l = y_l / r$, що розглядається як функція від ρ , є рішенням «сферичного рівняння Бесселя»

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] f_l = 0 \quad (2.46)$$

Загальне рішення рівняння (2.46) є лінійна комбінація двох приватних рішень. Найвживаніші приватні рішення - це функції J_l , n_l , $h_l^{(+)}$, $h_l^{(-)}$. З них тільки J_l є регулярною на початку координат (поводиться як ρ^l); три інші мають на початку координат полюс порядку $l + 1$. Функції J_l , і n_l є речовинними і на нескінченності поводяться як стоячі хвилі:

$$j_l(\rho)_{\rho \rightarrow \infty} \sim \frac{\sin(\rho - l/2\pi)}{\rho}, \quad n_l(\rho)_{\rho \rightarrow \infty} \sim \frac{\cos(\rho - l/2\pi)}{\rho} \quad (2.47)$$

Функції $\hbar_l^{(+)} \equiv n_l + ij_l$ і $\hbar_l^{(-)} \equiv n_l - ij_l$ асимптотично поведуться як хвилі, що розходяться і сходяться, відповідно:

$$\hbar_l^{(+)} \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} \frac{e^{i(\rho-l/2\pi)}}{\rho}, \quad \hbar_l^{(-)} \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} \frac{e^{-i(\rho-l/2\pi)}}{\rho} \quad (2.48)$$

У разі $E < V_0$ вважаємо

$$x = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (2.49)$$

і все сказане вище залишається справедливим, якщо тільки замінити усюди k на ix . Зокрема, асимптотичні формули (2.47) і (2.48) залишаються в силі. Єдиною радіальною функцією, обмеженою на нескінченності, є функція $\hbar_l^{(+)}(ixr)$, яка експоненційно прагне нуля. Точніше, функція $i^l \hbar_l^{(+)}(ixr)$ є речовинною, і дорівнює добутку $e^{-xr/xr}$ на поліном ступеня l від l/xr , так що асимптотично

$$i^l \hbar_l^{(+)}(ixr) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{e^{-xr}}{xr} \quad (2.50)$$

2.2.3 Сферична прямокутна яма кінцевої глибини

Як ілюстрація рішення задачі про частинку в центрально-симетричному полі сил, розглянемо «прямокутну яму» (рис. 2.5):

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < a, \\ 0 & r > a. \end{cases} \quad (2.51)$$

Рішення радіального рівняння абсолютно аналогічно випадку одновимірної прямокутної ями. Ми уміємо писати загальне рішення рівняння Шредінгера в кожній з областей $(0, a)$ і (a, ∞) ; це лінійна комбінація сферичних функцій Бесселя. Умови регулярності на початку і на нескінченності і умова безперервності функції і її логарифмічної похідної в крапці $r=a$ дозволяють визначити допустимі рішення.

Хай E — енергія частинки. Покладемо $K = \sqrt{2m(E+V_0)}/\hbar$. У внутрішній області $(0 < r < a)$ радіальне рівняння має вигляд

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \left(K^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \right] f_l(r) = 0$$

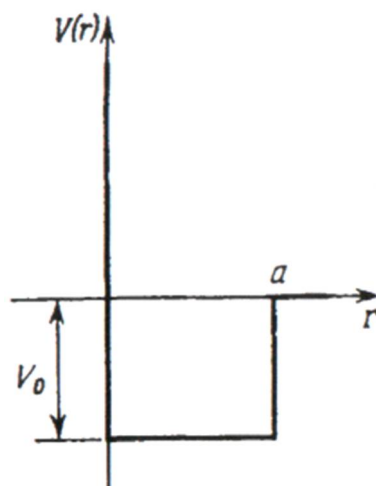


Рисунок 2.5 - Сферична прямокутна потенційна яма.

Поклавши $\rho = Kr$, приходимо до рівняння (2.46). Існує тільки одне рішення, регулярне на початку: $Aj_l(Kr)$ (A — постійна нормування).

В зовнішній області $(r > a)$ рівняння Шредінгера є рівняння для вільної частинки. Слід розглянути два випадки:

1) $E < 0$. Дискретний спектр, зв'язані стани.

Покладемо $\chi = \sqrt{-2mE}/\hbar$. Єдиним рішенням, обмеженим на нескінченності, є функція $Bh_l^{(+)}(i\chi r)$, характерна для зв'язаного стану. Умова безперервності

функції при $r = a$ фіксує відношення B/A . Безперервність логарифмічної похідної дає

$$\frac{1}{h_l^{(+)}(ixr)} \left(\frac{d}{dr} h_l^{(+)}(ixr) \right) \Big|_{r=a} = \frac{1}{j_l(Kr)} \frac{d}{dr} j_l(Kr) \Big|_{r=a}.$$

Ця умова може бути виконаний тільки для деяких дискретних значень E . Оно визначає рівні енергії зв'язаних станів частинки в ямі. Якщо йдеться про s -стани ($l = 0$), то рівняння має простий вигляд

$$-xa = Ka \operatorname{ctg} Ka \quad (2.52)$$

Це рівняння подібно рівнянню одновимірної задачі. Обговорення питання про число коренів рівняння і число вузлів рішень може бути повторено тут без великих змін.

2) $E > 0$. Безперервний спектр, незв'язані стани.

Покладемо $K = \sqrt{2mE}/\hbar$. Загальне рішення рівняння Шредінгера в зовнішній області усюди обмежено. Це лінійна комбінація функцій $j_l(kr)$ і $n_l(kr)$. Умови безперервності в точці $r = a$ фіксують коефіцієнти лінійної комбінації. Кожному значенню E відповідає одна і лише одна хвильова функція (з точністю до постійного множника).

Якщо зовнішнє рішення представити у формі

$$B[\cos\delta_l j_l(kr) + \sin\delta_l n_l(kr)] \quad (2.53)$$

та умова безперервності функції в точці $r = a$ визначає відношення B/A , Величина δ_l знаходиться з умови безперервності логарифмічної похідної

$$\frac{Kj_l'(Ka)}{j_l(Ka)} = k \frac{\cos\delta_l j_l'(Ka) + \sin\delta_l n_l'(Ka)}{\cos\delta_l j_l(Ka) + \sin\delta_l n_l(Ka)} \quad (2.54)$$

де δ_l - дійсна величина і може бути названа зсувом фази сферичної хвилі з моментом імпульсу l . Користуючись виразами (2.47), неважко перевірити, що асимптотичний вид рішення (2.53) виражається формулою

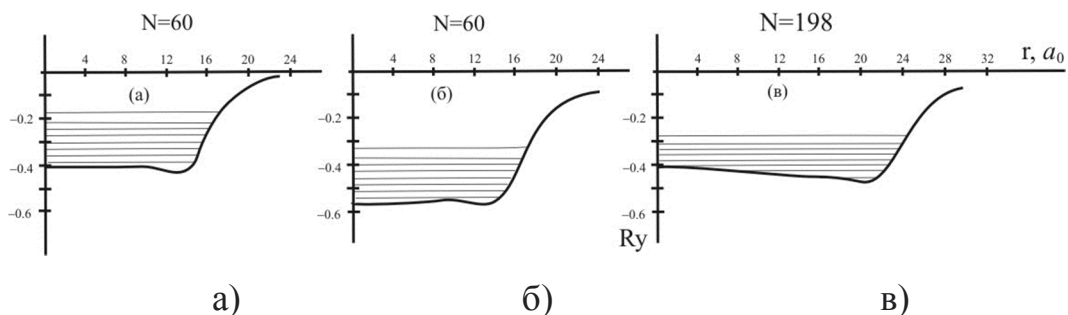
$$B \frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{kr} .$$

У разі s -хвилі рівняння (2.54) приймає просту форму:

$$K \operatorname{ctg} Ka = k \operatorname{ctg} (ka + \delta_0) \quad (2.55)$$

3 РОЗРАХУНОК ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРУ. ЗАСТОСУВАННЯ ДО ПРИКЛАДНИХ ЗАДАЧ

Відзначимо, що в реальності форма потенціалу може значно відрізнятися від прямокутної, наприклад, розрахунки, виконані за допомогою самоузгоджених обчислень, показують, що глибина ями є функцією координати (рис. 3.1). Описані в першому розділі моделі також досить важкі для розрахунків. Насправді, немає сенсу розраховувати спектри по таких складних моделях у зв'язку з тим, що ми не можемо точно знати реальні умови отримання кластерів. Оскільки нам необхідно отримати загальні якісні, а не кількісні залежності в поведінці фізичних величин, що описують низькорозмірні системи, то достатньо узяти більш прості моделі.



а) Na_{60} , б) Na_{60}^+ в) Na_{198} .

Рисунок 3.1 – Форма потенційної ями, що розрахована за допомогою самоузгоджених розрахунків, для кластерів:

В своїх розрахунках ми досліджуватимемо кластери золота, натрію і алюмінію, оскільки кластери цих металів найбільш вивчені. Цікавим представляється вивчення відмінностей між кластерами, що володіють магічним числом атомів і кластерами з немагічним числом (п. 3.4.3).

3.1 Розрахунок спектрів в прямокутних координатах

Перехід від сферичного кластера до форми паралелепіпеда (рис. 3.2) при збереженні об'єму є спрощуючою моделлю. Нехай сторони отриманого паралелепіпеда рівні a , b , c . Об'єм такого кластера визначимо, як $\Omega = abc$.

Для зіставлення спектрів в різних симетриях спочатку розглядатимемо кластер у виді куба, зі стороною a . Вважаючи, об'єм кластера при переході постійним, можна виразити сторону кластера-куба як (рис. 3.2):

$$a^3 = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi r_s^3 N,$$

Звідки

$$a = r_s \sqrt[3]{\frac{4}{3} \pi N} \quad (3.1)$$

де N – кількість атомів, з яких складається кластер, R – радіус кластера-сфери.

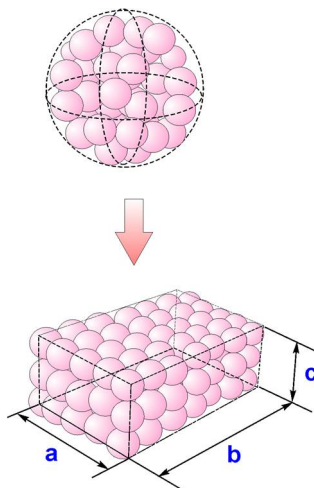


Рисунок 3.2- Перехід від сферичного кластера до паралелепіпеда.

Потенційне поле всередині кластера представимо у вигляді прямокутного

потенційного ящика глибиною $U_0 < 0$

$$-U_0 = W_{e0} + \varepsilon_F^0 \quad (3.2)$$

Потенціал зовні ящика рівний нулю. Енергія Фермі виродженої електронної рідини $\varepsilon_F^0 = \hbar^2 (3\pi^2 \bar{n})^{2/3} / 2m$, m - маса електрона. Вираз (3.1) відповідає положенню дна зони провідності в напівнескінченному металі. Розмірною залежністю положення дна ями нехтуємо.

Таким чином, задавши висоту потенціалу у вигляді (3.2) і ширину ями як (3.1) вирішуємо задачу по знаходженню спектру в такій потенційній ямі.

3.1.1 Розрахунок в нескінченно глибокій ямі

Перш ніж знаходити рішення для обмеженої ями, розглянемо спочатку випадок нескінченно глибокої ями. Вивчаючи цей простий випадок в подальших пунктах, ми зіставимо результати точних розрахунків з результатами, що даються теорією збурень, яка якраз і використовує спектр, відповідний нескінченній ямі.

Використовуючи вираз, вивід якого представлений у пункті (2.1.2), розрахуємо енергію електрона в одновимірній прямокутній ямі нескінченної глибини як (всі подальші розрахунки ведуться в атомних одиницях $e = m = \hbar = 1$):

$$\varepsilon_n = \frac{n^2 \pi^2}{a^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \infty \quad (3.3)$$

Переходячи до розгляду тривимірного випадку необхідно провести підсумовування рішень одновимірної задачі по трьох напрямках:

$$\varepsilon_{xyz} = \varepsilon_j = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \frac{k_x^2}{2} + \frac{k_y^2}{2} + \frac{k_z^2}{2} = \frac{1}{2a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.4)$$

де j – номер стану.

Підсумовування проводилося з використанням програми, написаної в середовищі Delphi 7. Визначаючи k_x , k_y , k_z слід обмежитися кінцевим числом їх значень. При цьому необхідно мати на увазі, що при виборі не дуже великих значень n_x , n_y , n_z ми ризикуємо втратити деякі рівні. Після підсумовування одновимірних рішень (3.4), отриману комбінацію ще необхідно сортувати за збільшенням енергій (тобто пронумерувати кожний рівень j). Сортування проводиться з використанням методу перебору початкового масиву.

Розраховані, таким чином, спектри представлені на рис. 3.3

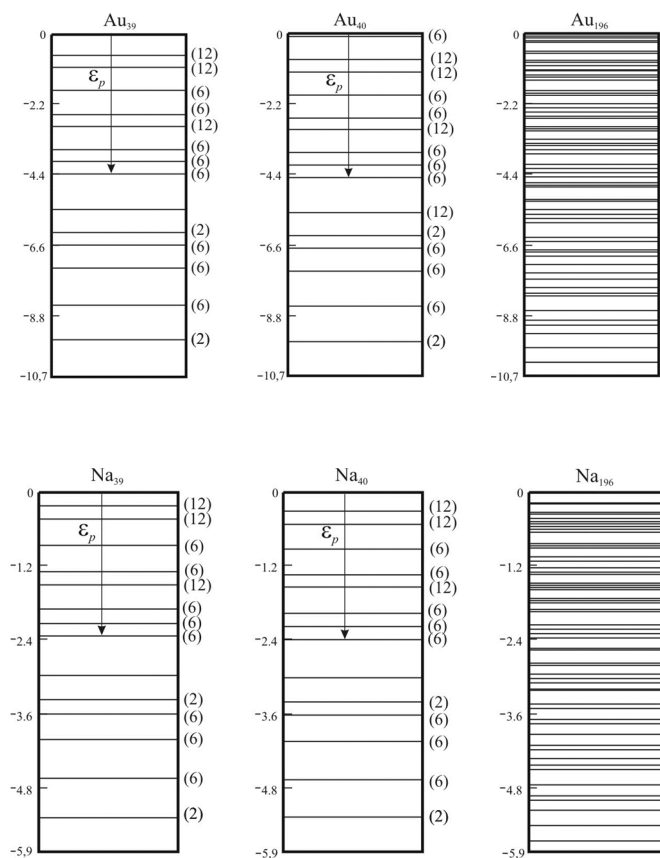


Рисунок 3.3 – Розраховані в прямокутних координатах енергетичні спектри кластерів золота і натрію для нескінченно глибокої потенційної ями. В дужках – кількість електронів на рівні.

3.1.2 Розрахунок в обмеженій ямі

Спочатку знаходимо значення енергій для одновимірного випадку, як раніше, а потім, шляхом підсумовування по трьох напрямках, визначаємо загальний спектр.

Дозволені рівні (кінетичні енергії електронів) представляють дискретний спектр $\varepsilon_j = \varepsilon_{n_x} + \varepsilon_{n_y} + \varepsilon_{n_z}$. Компоненти хвильових векторів знаходяться рішенням рівняння:

$$k_n L = n\pi - 2 \arcsin(k_n / k_0) \quad (3.5)$$

де $n \equiv n_x, n_y, n_z$ - цілі числа $\hbar k_0 = \sqrt{-2mU_0}$. Необхідно ввести критерій

$$k_n / k_0 < 1. \quad (3.6)$$

Аналітичного рішення рівнянь (3.5) не існує, їх корені можна знайти лише чисельними методами. Розкладаючи в ряд рівняння (3.5) його можна звести до рішення для нескінченно глибокої ями (теорія збурення), наприклад:

$$k_{n_x} = k_{n_x}^{\infty} + \Delta k_{n_x} \quad \xi \equiv \left| \Delta k_{n_x} / k_{n_x}^{\infty} \right| \ll 1 \quad (3.7)$$

де $k_{n_x}^{\infty} = \pi n_x / a$ - рішення відповідне $k_0 \rightarrow \infty$. Підставляючи (3.7) в (3.5), отримаємо для куба в першому наближенні $\xi = -2/ak_0$ і, відповідно, для спектру

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left(1 + 2\xi + O(\xi^2) \right) (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.8)$$

Інший альтернативний вираз виходить безпосередньо з (3.5) при умові

(3.6):

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{k_0}{2 + ak_0} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.9)$$

Рівняння (3.5) розв'язується чисельно, з використанням методу хорд.

Розраховані в прямокутних координатах енергетичні спектри кластерів золота і натрію для обмеженої ями представлені на рис. 3.4.

Порівняємо енергетичні спектри, що розраховані точним (3.5) і наближеним (3.9) способом. З рис. 3.5 видно, що нижні рівні спектру кластерів Au₄₀ розраховуються з достатньо високою точністю. Погрішності виникають при наближенні до дна потенційної ями ($U = 0$).

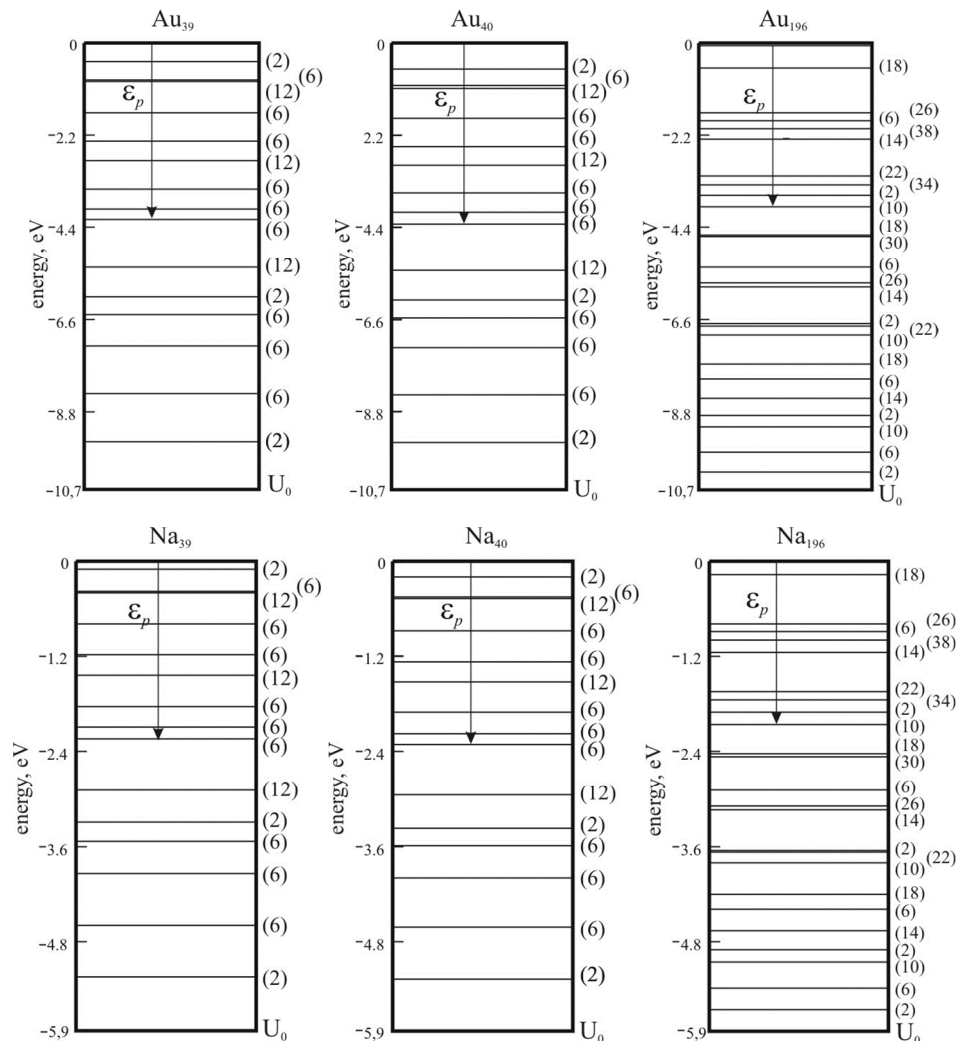


Рисунок 3.4 – Розраховані в прямокутних координатах енергетичні спектри

кластерів золота і натрію для обмеженої ями.

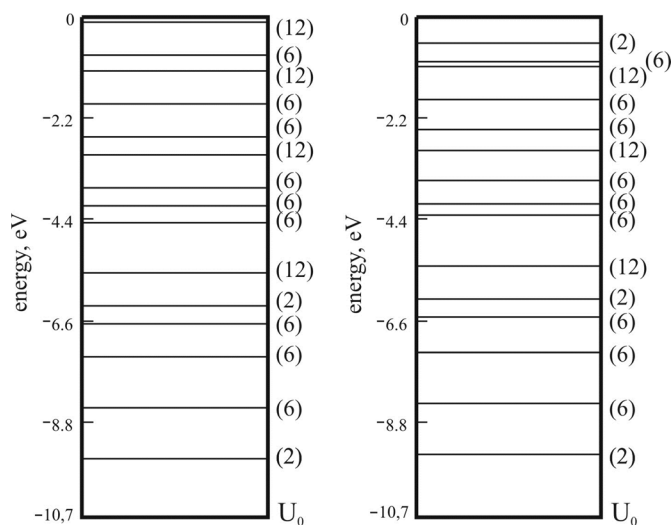


Рисунок 3.5 – Енергетичні спектри кластерів Au_{40} , розраховані по формулах: а) (3.9), б) (3.4).

3.2 Розрахунок спектру в сферичних координатах

3.2.1 Розрахунок в нескінченній ямі

Визначимо рівні енергії електронів, що знаходяться в сферично симетричному потенційному ящику з нескінченними стінками радіусом R .

Рівняння Шредінгера допускає розділення змінних, і можна записати:

$$U(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} \chi_l(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

Радіальна хвильова функція задовольняє рівнянню

$$\chi_l'' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l = 0, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.10)$$

в інтервалі $0 \leq r \leq R$ і рівна нулю усюди зовні нього. Це рівняння після введення

нової змінної $z = kr$ і заміни

$$\chi_l = z^{1/2} \varphi(z)$$

Можна привести до вигляду

$$\varphi'' + \frac{1}{z} \varphi' + \left(1 - \frac{(l+1/2)^2}{z^2}\right) \varphi = 0$$

Це є рівняння Бесселя, рішеннями якого є функції $J_{\pm(l+1/2)}(z)$. Таким чином, загальне рішення рівняння (3.10) можна записати у вигляді

$$\chi_l(r) = \sqrt{\frac{\pi kr}{2}} [C_1 J_{l+1/2}(kr) + C_2 J_{-(l+1/2)}(kr)] \quad (3.11)$$

Звичайно вводять в розгляд так звані сферичні функції Бесселя:

$$j_l(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}} J_{l+1/2}(z),$$

$$n_l(z) = (-1)^{l+1} \sqrt{\frac{\pi z}{2}} J_{-(l+1/2)}(z)$$

з асимптотикою

$$j_l(z) \rightarrow \sin\left(z - \frac{l\pi}{2}\right), \quad n_l(z) \rightarrow -\cos\left(z - \frac{l\pi}{2}\right)$$

При великих позитивних значеннях z . Поблизу початку координат, коли $|z| \ll l + 1/2$, ці функції апроксимуються першими членами відповідних степенних рядів:

$$j_l \approx \frac{2^l l!}{(2l+1)!} z^{l+1}, \quad n_l \approx -\frac{(2l)!}{2^l l!} z^{-l}.$$

Другий доданок в рішенні (3.11) при $r \rightarrow 0$ дає внесок в $\chi_l \sim r^{-1}$ і в $U \sim r^{-l-1}$. Отже, щоб забезпечити існування інтеграла нормування

$$\int |U|^2 d\tau = \int_0^\infty |\chi_l|^2 dr = 1,$$

Необхідно покласти у формулі (3.11) $C_2 = 0$. ці міркування, проте, не застосовні до випадку $l = 0$, коли сингулярність функції U дуже слабо виражена і не може привести до розходження інтеграла в точці $r = 0$. але і в цьому випадку ми повинні виключити сингулярне рішення, оскільки воно приводить до розходження в точці $r = 0$ інтеграла для середнього значення енергії:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\nabla U)^2 d\tau$$

Таким чином, як нормоване рішення ми повинні узяти

$$\chi_l(r) = C j_l(kr).$$

З цього набору рішень власні функції відбираються шляхом накладення умови

$$j_l(kr) = 0$$

або

$$J_{l+\frac{1}{2}}(kr) = 0 \tag{3.12}$$

Для кожного фіксованого значення величини $l + \frac{1}{2}$ функція Бесселя володіє нескінченним числом нулів, тому ми одержуємо нескінченне число значень $k_{n_r, l}$ і нескінченне число енергетичних рівнів $E_{n_r, l} = \frac{\hbar^2}{2m} k_{n_r, l}^2$

Для кожного значення величини l ($n_r = 1, 2, 3$ - радіальне квантове число, визначальне число нулів).

Для низьких значень l сферичні функції Бесселя можна записати аналітично

$$j_0(z) = \sin z \quad j_1(z) = \frac{\sin z}{z} - \cos z$$

$$j_2(z) = -3 \frac{\cos z}{z} + \left(\frac{3}{z^2} - 1 \right) \sin z$$

А для більш високих значень l явний вид цих функцій легко знаходиться за допомогою рекурентного співвідношення

$$j_l(z) = \frac{l}{2} j_{l-1}(z) - j'_{l-1}(z)$$

Їх нулі можна визначити, вирішуючи нескладні трансцендентні рівняння:

$$j_0(z) = 0, \text{ якщо } \sin z = 0 \text{ або } z = \pi n_r,$$

$$j_1(z) = 0, \text{ якщо } \operatorname{tg} z = z$$

$$j_2(z) = 0, \text{ якщо } \operatorname{tg} z = \frac{3z}{3-z^2} \text{ і т.д.}$$

Всі вони прагнуть або до πn у разі парних l , або до $(n + \frac{1}{2})\pi$ у разі непарних l .

В своїх розрахунках ми не вдаємося до рекурентних співвідношень. Значення функції Бесселя беруться з готового модуля бібліотеки чисельних методів «Numerical Recipes for C⁺⁺». Для знаходження коренів функції Бесселя використовувався модифікований метод хорд. Для наших розрахунків ми

обмежилися 10 першими коренями функції Бесселя.

Для обліку кутової складової рівняння Шредінгера кожний рівень, отриманий для радіальної складової необхідно виродити на $(2l + 1)$ (п. 2.2.1). На рисунку 3.3 для порівняння показані розраховані спектри для золота і натрію з магічними ($N = 40$ і 196) і немагічними числами ($N = 39$). Легко помітити, що із збільшенням N спектр зміщується вниз.

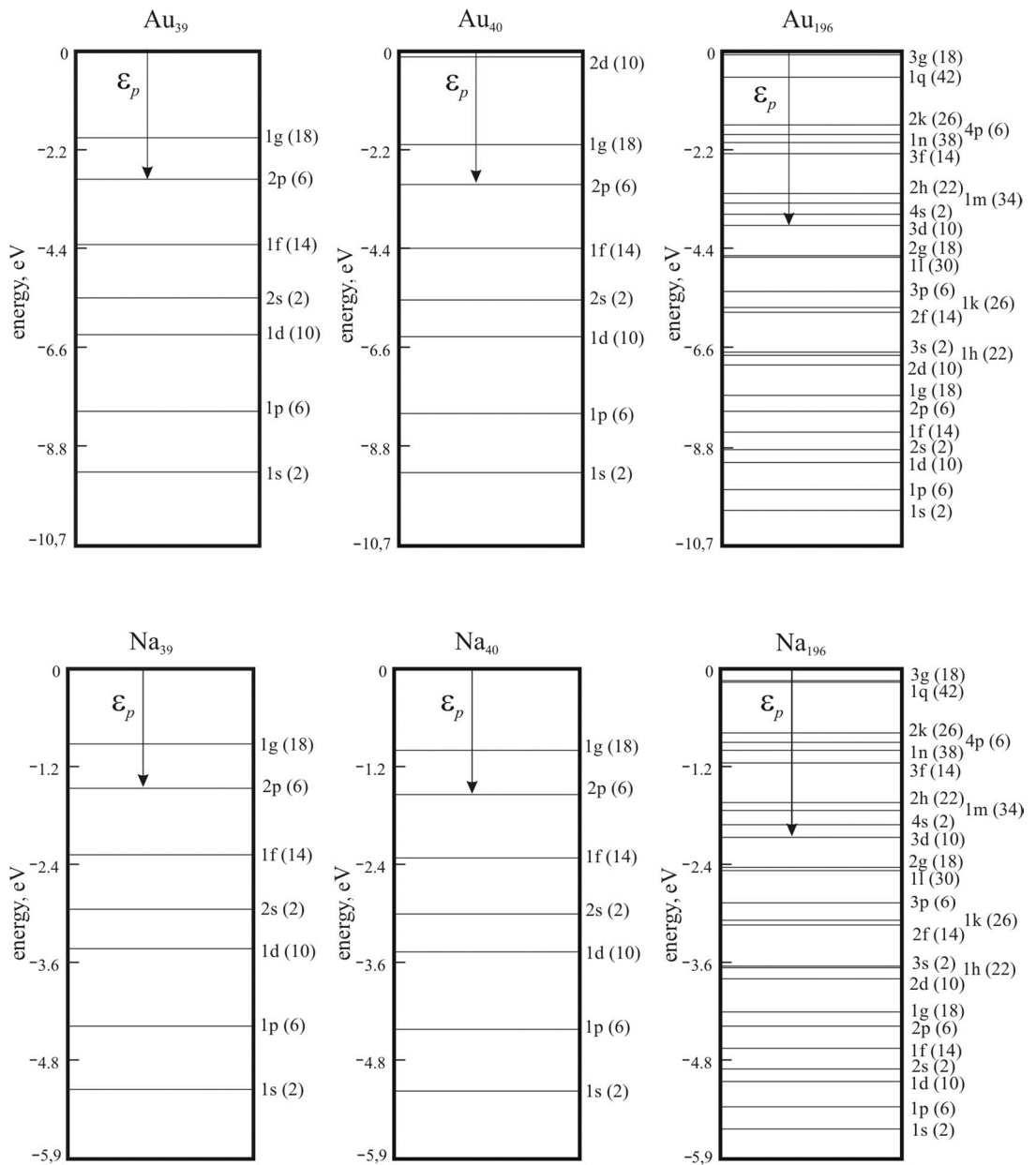


Рисунок 3.6 – Спектр нескінченно глибокої ями, розрахований в сферичних координатах для кластерів Au₃₉, Au₄₀, Au₁₉₆, Na₃₉, Na₄₀ і Na₁₉₆.

3.2.2 Розрахунок в нескінченній ямі

Прямокутну яму задаємо у вигляді:

$$U(r) = \begin{cases} -U_0, & r < R, \\ 0, & r > R. \end{cases}$$

Глибину ями як і в попередніх випадку задаємо у вигляді (3.2).

Введемо позначення:

$$\frac{2m|E|}{\hbar^2} = x^2, \quad \frac{2mU_0}{\hbar^2} = k_0^2, \quad \frac{2m(U_0 - |E|)}{\hbar^2} = k^2 \quad (3.13)$$

Тоді радіальне рівняння Шредінгера для зв'язаних станів всередині і зовні ями відповідно матиме вигляд

$$\chi_l'' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l = 0 \quad (3.14)$$

$$\chi_l'' + \left(-x^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi_l = 0 \quad (3.15)$$

Рівняння (3.14) з очевидною граничною умовою $\chi_l = 0$ має своїм рішенням сферичну функцію Бесселя

$$\chi_l(r) = A j_l(kr), r < R$$

Рішенням рівняння (3.15), що убуває при великих значеннях r як e^{-xr} , є сферична функція Ханкеля уявного аргументу:

$$\chi_l(r) = Bh_l^{(1)}(ixr), r > R$$

Фігуруючі тут постійні A і B слід визначити, керуючись міркуваннями безперервності і нормування. Якщо записати умову безперервності логарифмічною похідною на межі ями ($r = R$), то вказані постійні взаємно скоротяться:

$$ixr \frac{h_l^{(1)'}(ixr)}{h_l^{(1)}(ixr)} = kR \frac{j_l^{(1)'}(kR)}{j_l^{(1)}(kR)} \quad (3.16)$$

Тут штрих означає похідну по відповідних аргументах. Оскільки рівняння (3.16) зв'язує між собою x і k , то воно тим самим фіксує нам, згідно формулам (3.13), власні значення енергії для кожної даної ями.

Для низьких значень l функції, фігуруючі в рівнянні (3.16), мають наступний вигляд:

$$\begin{array}{ll} z = kR & z = ixR \\ j_0(z) = \sin z, & h_0^{(1)}(z) = -ie^{iz}, \\ j_1(z) = \frac{\sin z}{z} - \cos z, & h_1^{(1)}(z) = \left(-\frac{i}{z} - 1\right)e^{iz}, \\ j_2(z) = \left(\frac{3}{z^2} - 1\right)\sin z - \frac{3}{z}\cos z & h_2^{(1)}(z) = \left(-\frac{3i}{z^2} - \frac{3}{z} + i\right)e^{iz} \end{array}$$

При великих значеннях l можна скористатися рекурентними формулами

$$\begin{aligned} j_{l+1}(z) &= \frac{2l+1}{z} j_l(z) - j_{l-1}(z) \\ h_{l+1}^{(1)}(z) &= \frac{2l+1}{z} h_l^{(1)}(z) - h_{l-1}^{(1)}(z) \end{aligned}$$

Якщо ввести скорочені позначення

$$kR = x, \quad k_0R = x_0, \quad \frac{k}{k_0} = \xi, \quad xR = x_0\sqrt{1-\xi^2},$$

Де x_0^2 - вказаний в умові характеристичний параметр, те рівняння (3.16) після елементарних, але досить довгих викладень можна привести до вигляду

$$\operatorname{tg}(x_0\xi) = f_1(x_0\xi)$$

і

$$f_0(x_0, \xi) = -\frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}},$$

$$f_1(x_0, \xi) = \frac{x_0\xi}{1 + \frac{\xi^2}{1-\xi^2} \left(1 + x_0\sqrt{1-\xi^2}\right)},$$

$$f_0(x_0, \xi) = x_0\xi \frac{1 + x_0\sqrt{1-\xi^2} + \frac{1}{3}x_0^2\xi^2(1-\xi^2)}{1 + x_0\sqrt{1-\xi^2} + \left[1 - \frac{1}{3}x_0^2\xi^2(1-\xi^2)\right]}.$$

Значення змінної ξ , а тим самим і змінної x_0 , задовольняючі цим рівнянням простіше за все знаходяться графічним методом.

Для вирішення рівняння (3.16) складається програма. Результати розрахунку спектрів для різних металів представлені на рис. 3.7.

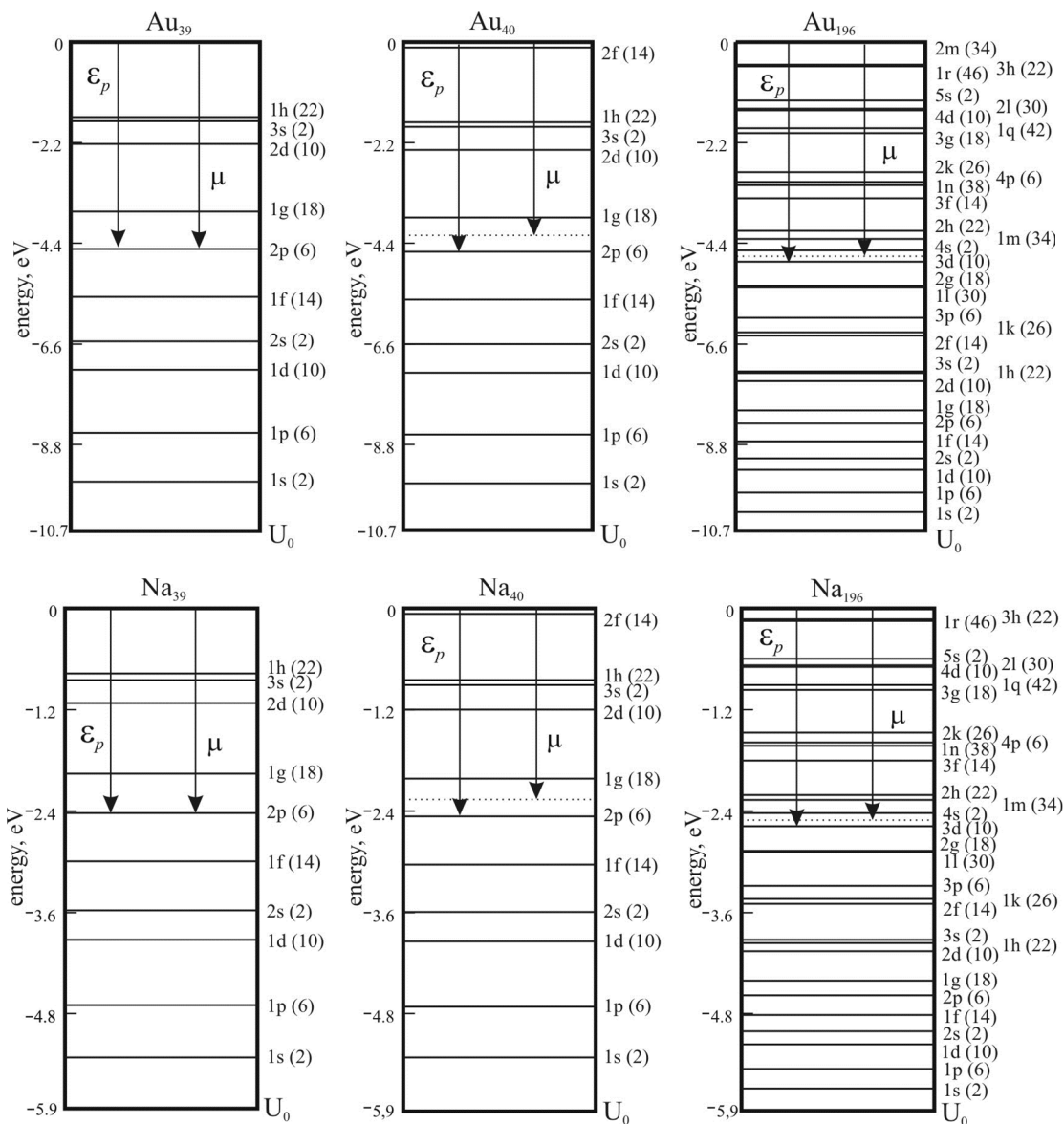


Рисунок 3.7 – Спектр обмеженої ями, розрахований в сферичних координатах для кластерів Au₃₉, Au₄₀, Au₁₉₆, Na₃₉, Na₄₀ і Na₁₉₆. μ - хімічний потенціал, значення якого розраховуються в 3.4.2

3.3 Аналіз спектрів отриманих для різної геометрії потенціалу

Спершу проведемо порівняння спектрів отриманих в прямокутних координатах. Слід зазначити, що в ямі кінцевої глибини положення всіх рівнів дещо зміщено вниз. Хоча густина станів в нескінченній і кінцевій ямах

приблизно однакова, із зіставлення спектрів на рис. (3.3) і (3.4) можна зробити висновок, що неточності обчислень проведених за допомогою виразів (3.8) і (3.9) можуть приводити до іншої систематики рівнів, відмінної від тієї, яку дає рішення (3.5). Це слід враховувати, вдаючись до розрахунків з використанням теорії збурення.

При розрахунках в сферичних координатах одержуємо аналогічну ситуацію - спектр в ямі кінцевої глибини опускається в порівнянні з нескінченною. Проте, в середньому, підоболонки в сферично симетричній потенційній ямі містять більшу кількість електронів.

Відзначимо, що різниця між спектрами в сферичній і прямокутній симетрії значна. Кількість електронів на рівнях в прямокутній і сферичній симетриях різна. Із збільшенням розміру кластерів вплив різниці в систематиці рівнів не так помітна завдяки збільшенню густині станів. Кількість рівнів і середня відстань між рівнями в різних симетриях різна, наприклад, середня відстань між рівнями Au_{196} в прямокутній симетрії ями кінцевої глибини дорівнює 0.426, а в сферичній – 0.33.

Відзначимо, що в реальності немагічні кластери матимуть не ідеальну сферичну або кубічну форму, а витягуватимуться. Вплив цього ефекту на спектр, для кластерів у формі паралелепіпеда розглядатиметься в 3.4.1. Для сферично симетричних потенціалів ця задача розв'язується в моделі Клемінгера-Нільсона.

3.4 Розрахунок впливу геометрії потенційної ями на іонізаційний та хімічний потенціали

3.4.1 Розмірна залежність потенціалу іонізації

Потенціал іонізації металевих кластерів є однією з найважливіших характеристик, що визначає багато властивостей кластерів, особливо при взаємодії їх з навколишнім середовищем (наприклад при контакті з електродами, або при дії якого небудь випромінювання)

Спочатку, розглянемо загальну методику розрахунку потенціалу іонізації в кластері .

Задамо число електронів в кластері як N_e . Це число також може бути визначено з суми $2\sum_j \delta(\varepsilon - \varepsilon_j)$, що проводиться по всіх заповнених станах з урахуванням двократної зворотної спини. Розподіляючи електрони по рівнях розрахованих раніше спектрів, знаходимо верхній зайнятий (highest occupied) стан $\varepsilon^{HO} < 0$ (відлічується від вакуумного рівня). Тоді потенціал іонізації IP кластера-кубика можна визначити як

$$IP = -\varepsilon^{HO} + \frac{e^2}{2C} \quad (3.17)$$

при цьому використовується ємність еквівалентної сфери.

Використовуючи розраховані спектри, для різних симетрій, можемо отримати розмірну залежність потенціалу іонізації (IP).

Спочатку досліджуємо аналітичні наближення (3.8) і (3.9) попереднього розділу на прикладі кластерів алюмінію (робота виходу електрона з плоскої поверхні $W_{e0} = 4.25$ eV, середня відстань між електронами $r_0 = 2.99$ а. о.). На рис. 3.4 приведена обчислена розмірна залежність потенціалів іонізації (3.17) кластерів Al кубічної форми. При цьому використовувалися спектри, розраховані по (3.5). Розрахунки, виконані для діапазону $N = (10, 3000)$ вказують на істотну роль квантування спектру навіть для дуже великих кластерів. Як описувалося в пункті 3.3 вже для сотні атомів обчислення спектру по наближених виразах (3.8) і (3.9) дають цілком задовільні результати.

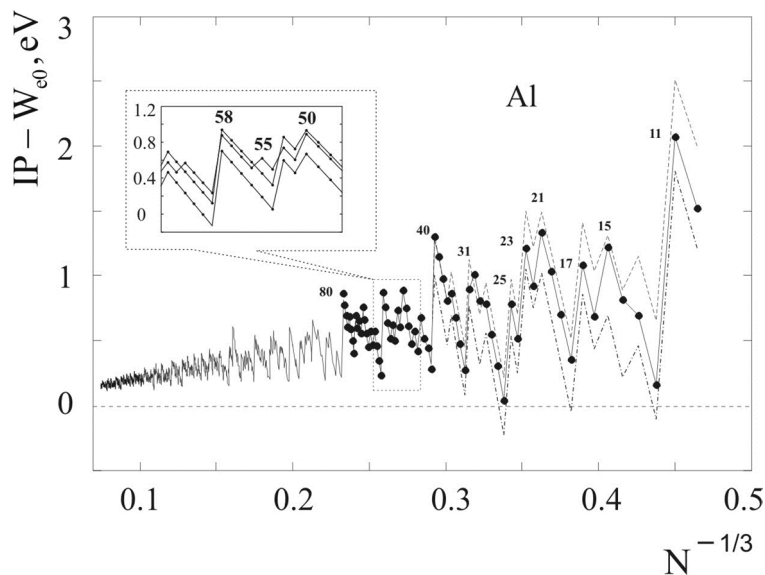


Рисунок 3.8 - Розмірна залежність потенціалу іонізації кластерів Al кубічної форми.

На рис. 3.9 показана розмірна залежність потенціалу іонізації IP для кластерів кубічної і сферичної форми. В обох випадках використовується яма кінцевої глибини. Збіг спостерігається в 20, 34 і 40. З малюнка видно, що потенціал іонізації квантується аналогічно спектру, що говорить про існування у кластерів оболонкової структури. Сферичні координати дають більш виражене квантування, ніж прямокутні, і воно співпадає із заповненням електронних підоболонки в кластері.

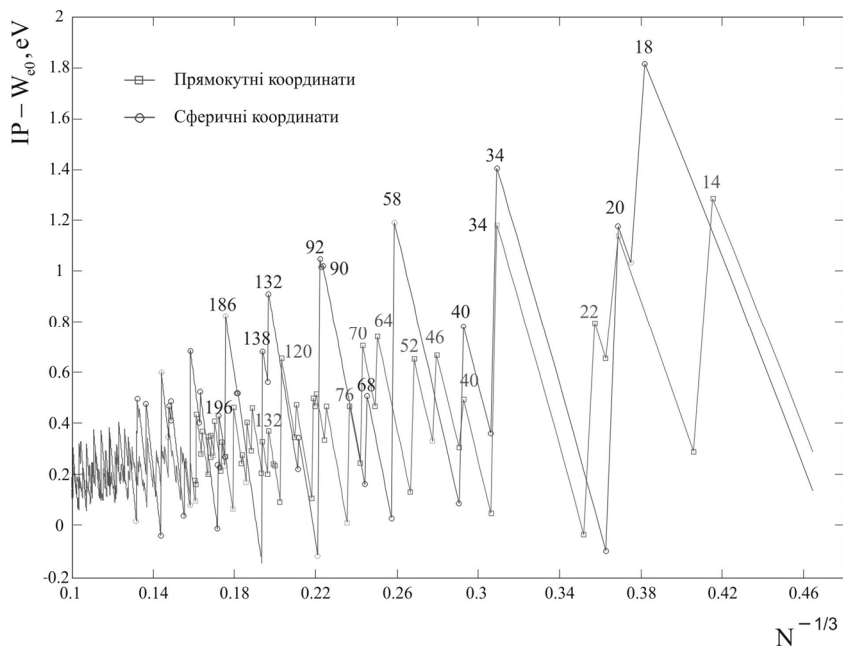


Рисунок 3.9 - Розмірна залежність потенціалу іонізації IP для кластерів золота розрахована в прямокутній і сферичній симетриях. Потенційні ями кінцевої глибини.

На наступному етапі досліджена залежність потенціалу іонізації від форми кластера, а фактично від ширини ями. Передбачалося, що форма кластера-паралелепіеда змінюється від сильно сплюснутої до сильно витягнутої, таким чином, що спочатку ми маємо пластинку одноатомної товщини L , а наприкінці – одноатомну нитку завдовжки L (рис. 3.10). Об'єм в перебігу такої еволюції вважався постійним $\Omega = 4 \text{ nm}^3$.

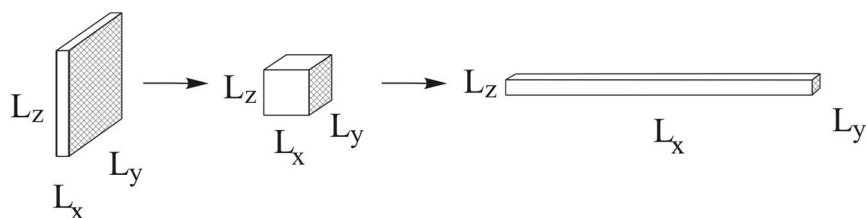
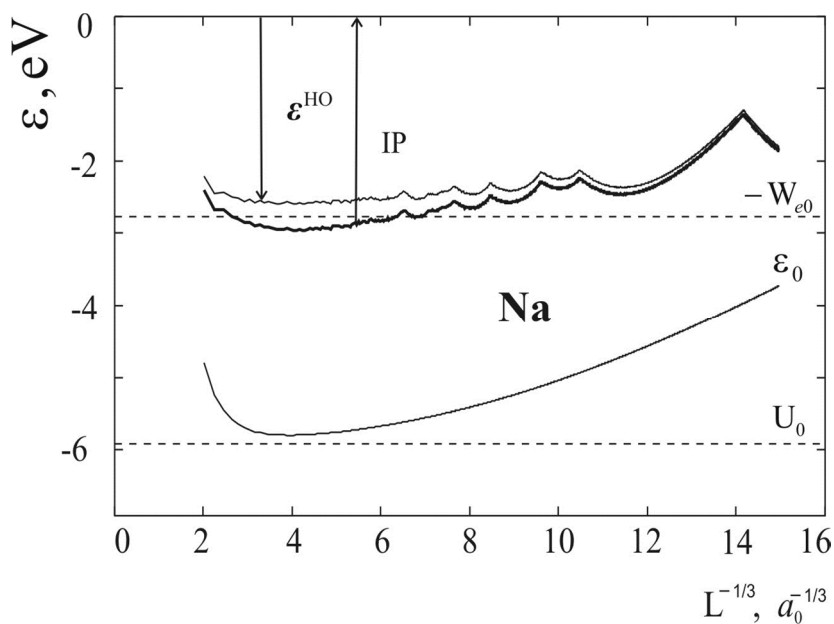


Рисунок 3.10 – Зміна форми кластера.

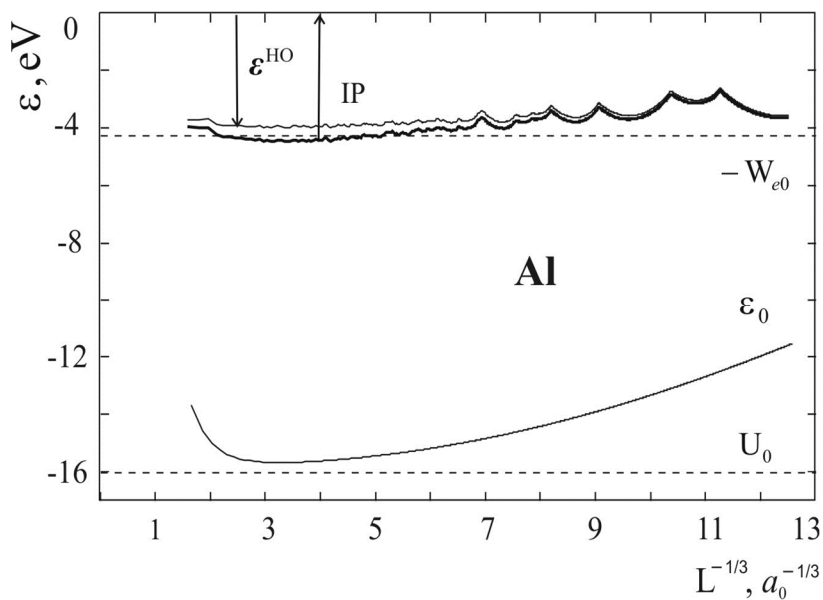
Весь цей інтервал L розбивався на 1000 проміжків, а для кожної геометрії, рішенням (3.4) знаходився спектр. Для потенціалу іонізації (3.17) як ємкість паралелепіеда приймалася ємкість еквівалентного сфероїда.

Розрахована залежність для алюмінієвого і натрієвого кластерів

представлена на рис. 3.11. Пунктиром показано дно потенційної ями U_0 і роботу виходу електрона з плоскої поверхні W_{e0} . У всьому діапазоні L виконується нерівність $-\varepsilon^{HO} \equiv W_e < W_{e0}$. Мінімуму залежності $\varepsilon_0(L)$ - енергії нижнього зайнятого рівня відповідає форма кластера-куба.



a)



б)

a) Na; б) Al.

Рисунок 3.11 – Залежність потенціалу іонізації від форми для кластерів:

Нерівність $IP < W_0$, здавалося б, суперечить добре відомому емпіричному факту: робота виходу W_0 для лужних металів приблизно рівна половині IP атома. В зв'язку з цим, прийнято вважати, що IP довільного кластера атомів (незалежно від форми його поверхні) змінюється у межах $W_0 < IP(N) < IP(1)$. Проте конкуренція розмірної складової в $W(L)$ і складової $e^2/2C$ у виразі (3.17) може приводити до протилежної нерівності.

3.4.2 Хімічний потенціал

Хімічний потенціал електронів кластера μ_p в квантовому випадку знаходиться з умови нормування з урахуванням двократною зворотною станів:

$$2 \sum_{p=1}^{\infty} f(\varepsilon_p) = N$$

де N – кількість електронів провідності в кластері і

$$f(\varepsilon_p) = \left\{ 1 + \exp \left[\frac{\varepsilon_p - \mu_p}{kT} \right] \right\}^{-1}$$

Температурну залежність хімічного потенціалу μ знаходимо, вирішуючи рівняння

$$\sum_{i=1}^{\infty} g_i \left[1 + \exp \left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT} \right) \right]^{-1} = N_e \quad (3.18)$$

Підсумовування проводиться по всіх одноелектронних станах з

урахуванням чисел заповнення g_i . Для сферичної форми, крім спину, також враховується орбітальна звироднілість термів.

Дослідимо характер залежності хімічного потенціалу від температури для кластерів з магічним числом атомів $N = 40, 196$ і для кластерів з немагічним числом $N = 39$ (рис. 3.12).

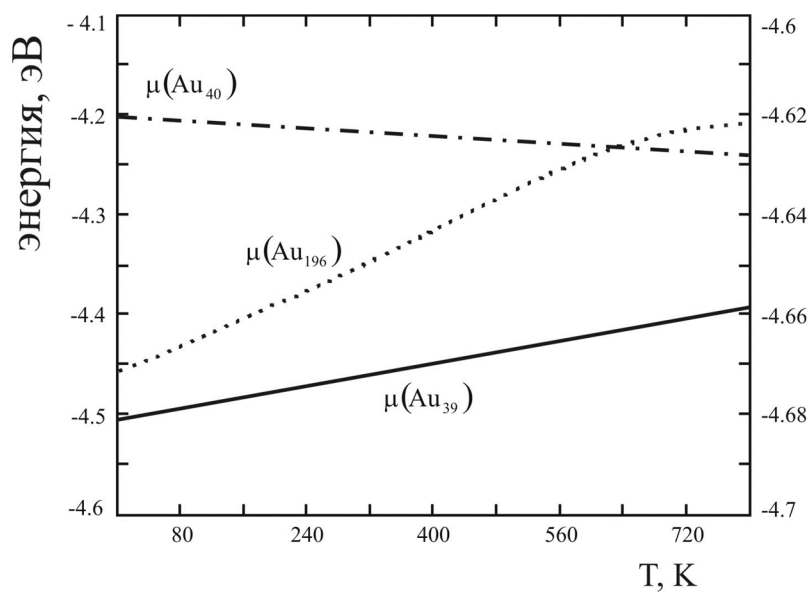
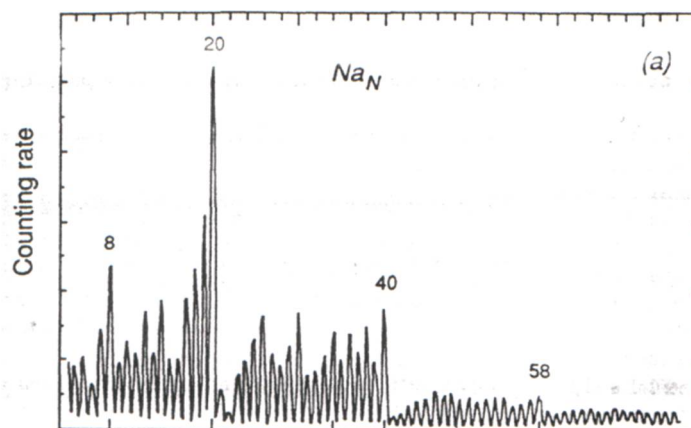


Рисунок 3.12 – Температурна залежність хімічного потенціалу

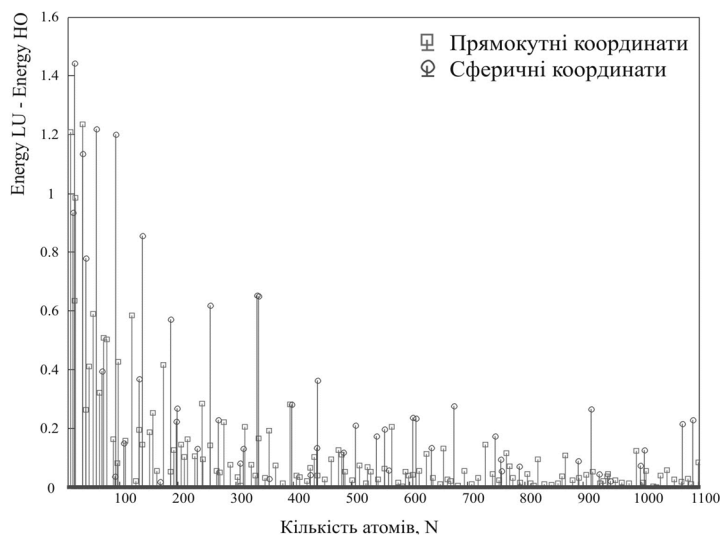
Аналіз отриманих результатів показав, що температурна залежність хімічного потенціалу визначається орбітальними квантовими числами енергетичних рівнів, між якими відбуваються переходи електронів. Хімічний потенціал “притягується” до енергетичного рівня з меншим l . Так для золота з 39 атомами у якому при нулі температур хімічний потенціал співпадає з одним із реальних рівнів залежність хімічного потенціалу від температури лінійно зростає. Для золота з 39 атомами при нулі температур хімічний потенціал знаходиться посередині між верхнім зайнятим і нижнім вільним рівнями і при збільшенні температури хімічний потенціал спадає. У великих кластерах ця залежність має складніший характер. Це відбувається через те, що із зростанням температури, електрони переходять з верхнього зайнятого рівня не тільки на нижній незаповнений, але і на наступний порожній рівень.

3.4.3 Знаходження магічних чисел

В ув'язненні шляхом знаходження різниці між ε^{HO} і ε^{LU} знаходимо значення для магічних чисел для кластерів золота кубічної і сферичної форми (рис. 3.13).



a)



(б)

(а) з експериментів Кнайта; (б) порівняння енергетичних характеристик в сферично симетричній і прямокутно симетричній потенційних ямах для кластерів золота.

Рисунок 3.13 - Спектр розподілу кластерів Na:

Із зіставлення розрахунків з експериментом можна сказати, що наш розрахунок описує тільки грубі характеристики. Причому для сферично симетричної потенційної ями збіг магічних чисел кращий, ніж для прямокутної.

ВИСНОВКИ

В даній роботі побудована проста аналітична теорія розмірного квантування електронного спектру для кластерів у формі паралелепіпеда і сфери. Модель дозволяє, не вдаючись до складних самоузгоджених обчислень для кластерів різної симетрії розрахувати реалістичний спектр заряджених кластерів золота і натрію.

Дослідження спектрів розподілу і потенціалу іонізації говорять про те, що у кластерів існує оболонкова структура. У роботі були розраховані енергетичні спектри для прямокутного та сферичного кластеру нескінченної та обмеженої потенційної ями. Слід зазначити, що в сферичній ямі обмеженої глибини, порівняно з нескінченною, положення всіх рівнів дещо зміщено вниз. У прямокутній навпаки. Крім того, ще змінюється систематика рівнів. В середньому, енергетичні рівні в сферично симетричній потенційній ямі містять більшу кількість електронів, ніж у прямокутній. Із збільшенням розміру кластерів вплив різниці в систематиці рівнів не так помітен завдяки збільшенню густині станів. Кількість рівнів і середня відстань між рівнями в різних симетриях різна.

З розмірної залежності потенціалу іонізації для кластерів кубічної і сферичної симетрії видно, що потенціал іонізації квантується аналогічно спектру. Це говорить про існування у кластерів оболонкової структури. Явний збіг спостерігається у симетриях був отриман в 20, 34 і 40, що відповідає заповненим підоболонкам. Сферичні координати дають більш виражене квантування, ніж прямокутні, і воно співпадає із заповненням електронних підоболонки в кластері.

При дослідженні впливу зміни форми кластеру на енергетичний спектр, потенціал іонізації та енергію верхнього зійнятого рівня було показано, що найнижчу енергію має форма куба. При розтяжінні кластеру, конкуренція розмірної складової в $W(L)$ і складової $e^2/2C$ у виразі для потенціалу іонізації може приводити до того, що IP стане більше роботи виходу електрона з плоскої

поверхні та буде наближатися до енергії верхнього зайнятого рівня. Одночасно, енергетичний спектр буде рости.

Аналіз отриманих результатів показав, що температурна залежність хімічного потенціалу визначається орбітальними квантовими числами енергетичних рівнів, між якими відбуваються переходи електронів. Хімічний потенціал “притягується” до енергетичного рівня з меншим l . Так для золота з 39 атомами у якому при нулі температур хімічний потенціал співпадає з одним із реальних рівнів залежність хімічного потенціалу від температури лінійно зростає. Для золота з 39 атомами при нулі температур хімічний потенціал знаходиться посередині між верхнім зайнятим і нижнім вільним рівнями і при збільшенні температури хімічний потенціал спадає. У великих кластерах ця залежність має складніший характер. Це відбувається через те, що із зростанням температури, електрони переходять з верхнього зайнятого рівня не тільки на нижній незаповнений, але і на наступний порожній рівень.

Також був проведений розрахунок магічних чисел для прямокутних та сферичних кластерів золота. Із зіставлення розрахунків з експериментом можна сказати, що наш розрахунок описує тільки грубі характеристики. Причому для сферично симетричної потенційної ями збіг магічних чисел кращий, ніж для прямокутної.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Непійко С. А. Фізичні властивості маленьких металевих частинок. К., 1985. 246 с.
2. Halperin W. P. Quantum size effects in metal particles. *Reviews of Modern Physics*. 1986. Vol. 58, no. 3. P. 533–606. URL: <https://doi.org/10.1103/revmodphys.58.533> (date of access: 03.01.2025).
3. Brack M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Reviews of Modern Physics*. 1993. Vol. 65, no. 3. P. 677–732. URL: <https://doi.org/10.1103/revmodphys.65.677> (date of access: 15.01.2025).
4. March N. H. Applications of Density Functional Theory in Chemistry. *NATO ASI Series*. Boston, MA, 1995. P. 299–322. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9975-0_13 (date of access: 15.01.2025).
5. Ashcroft N. W., Langreth D. C. Compressibility and Binding Energy of the Simple Metals. *Physical Review*. 1967. Vol. 155, no. 3. P. 682–684. URL: <https://doi.org/10.1103/physrev.155.682> (date of access: 15.01.2025).
6. Hasegawa M., Watabe M. Theory of Compressibility of Simple Liquid Metals. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1972. Vol. 32, no. 1. P. 14–28. URL: <https://doi.org/10.1143/jpsj.32.14> (date of access: 15.01.2025).
7. Ashcroft N. W., Stroud D. Theory of the Thermodynamics of Simple Liquid Metals. *Solid State Physics*. 1978. P. 1–81. URL: [https://doi.org/10.1016/s0081-1947\(08\)60468-3](https://doi.org/10.1016/s0081-1947(08)60468-3) (date of access: 15.01.2025).
8. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1964. Vol. 136, no. 3B. P. B864–B871. URL: <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864> (date of access: 15.01.2025).
9. Mermin N. D. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1965. Vol. 137, no. 5A. P. A1441–A1443. URL: <https://doi.org/10.1103/physrev.137.a1441> (date of access: 15.01.2025).
10. Perdew J. P., Burke K., Wang Y. Generalized gradient approximation for the

exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*. 1996. Vol. 54, no. 23. P. 16533–16539.

URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.16533> (date of access: 15.01.2025).

11. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J. P. Perdew et al. *Physical Review B*. 1992. Vol. 46, no. 11. P. 6671–6687.

URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.46.6671> (date of access: 15.01.2025).

12. Lang N. D., Kohn W. Theory of Metal Surfaces: Work Function. *Physical Review B*. 1971. Vol. 3, no. 4. P. 1215–1223.

URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.3.1215> (date of access: 15.01.2025).

13. Smith J. R. Self-Consistent Many-Electron Theory of Electron Work Functions and Surface Potential Characteristics for Selected Metals. *Physical Review*. 1969. Vol. 181, no. 2. P. 522–529. URL: <https://doi.org/10.1103/physrev.181.522> (date of access: 15.01.2025).

14. Фоменко В. С. Емісійні властивості елементів та хімічних сполук. К., 1961. 50 с.

15. Allen J. W., Rice S. A. On the existence of a nonmonotonic nuclear density profile at the jellium–vacuum interface. *The Journal of Chemical Physics*. 1977. Vol. 67, no. 11. P. 5105–5110. URL: <https://doi.org/10.1063/1.434738> (date of access: 15.01.2025).

16. Perdew J. P., Tran H. Q., Smith E. D. Stabilized jellium: Structureless pseudopotential model for the cohesive and surface properties of metals. *Physical Review B*. 1990. Vol. 42, no. 18. P. 11627–11636.

URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.42.11627> (date of access: 15.01.2025).

17. Skriver H. L., Rosengaard N. M. Surface energy and work function of elemental metals. *Physical Review B*. 1992. Vol. 46, no. 11. P. 7157–7168.

URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.46.7157> (date of access: 15.01.2025).

18. Budd H. F., Vannimenus J. Surface Forces and the Jellium Model. *Physical Review Letters*. 1973. Vol. 31, no. 19. P. 1218–1221.

URL: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.31.1218> (date of access: 15.01.2025).

19. Lehmann D., Ziesche P. Theorems connecting surface energies and

electrostatic potentials of finite and semi-infinite jellia and cavities. *Solid State Communications*. 1985. Vol. 56, no. 10. P. 847–849.

URL: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(85\)90418-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(85)90418-1) (date of access: 15.01.2025).

20. How to make best computational use of rigorous theorems connecting total energy and electrostatic potentials at surfaces of small metal particles / W. Ekardt et al. *Solid State Communications*. 1987. Vol. 64, no. 11. P. 1371–1373.

URL: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)90394-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(87)90394-2) (date of access: 15.01.2025).

21. Ziesche P., Perdew J. P., Fiolhais C. Spherical voids in the stabilized jellium model: Rigorous theorems and Padé representation of the void-formation energy. *Physical Review B*. 1994. Vol. 49, no. 12. P. 7916–7928.

URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.7916> (date of access: 15.01.2025).

22. Glossman M. D., Iñiguez M. P., Alonso J. A. Distribution of interatomic distances in large metallic clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1992. Vol. 22, no. 2. P. 541–545.

URL: <https://doi.org/10.1007/bf01426096> (date of access: 15.01.2025).

23. Pogosov V. V. More on the Effect of Inhomogeneous Dielectric Coating on Metal Characteristics. *Physics of the Solid State*. 2022. Vol. 64, no. 1. P. 121.

URL: <https://doi.org/10.21883/pss.2022.01.52498.187> (date of access: 15.01.2025).

24. Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures / Z. Cai et al. *Chemical Reviews*. 2018. Vol. 118, no. 13. P. 6091–6133. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00536> (date of access: 15.01.2025).

25. Self-Assembled Monolayers as Interface Engineering Nanomaterials in Perovskite Solar Cells / S. Y. Kim et al. *Advanced Energy Materials*. 2020. Vol. 10, no. 44. P. 2002606. URL: <https://doi.org/10.1002/aenm.202002606> (date of access: 15.01.2025).