

Квазиклассический анализ спектров в двух группах центральных потенциалов

Г. В. Шпатаковская¹⁾

Институт математического моделирования РАН, 125047 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 февраля 2001 г.

Предложен метод анализа спектров в центральных потенциалах притяжения с кулоновской особенностью в нуле (внутриатомные потенциалы) и конечных в нуле (потенциалы в сферических кластерах, ядрах). Показано, что при снятии вырождения по орбитальному квантовому числу для n -оболочки при небольших l разность $\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n0} \cong a_{\varepsilon_{n0}}(l + 1/2)^2$. В атомах и ионах коэффициент a_ε всегда неотрицателен, что соответствует возрастанию энергии в n -оболочке с ростом l . Справедливость приведенной формулы для внутренних электронов проиллюстрирована расчетами спектра атома ртути. В кластерных потенциалах, как правило, имеет место обратная зависимость: чем больше l , тем ниже соответствующий уровень ($a_\varepsilon < 0$). Показано, однако, что в мягких потенциалах в небольших кластерах сосуществуют области спектра с разными знаками a_ε , а в той части спектра, где $a_\varepsilon = 0$, имеется вырожденный по l уровень. На примере кластеров алюминия Al_N проанализирована зависимость положения области с вырожденным уровнем от размера кластера N и показано, что увеличение N приводит к "выдавливанию" этой области наверх. В связи с этим обсуждается существование многократно ионизованных кластеров Al_N соответствующего размера в низкотемпературной плазме алюминия.

PACS: 71.24.+q, 73.61.-r

1. Уровни энергии $\varepsilon_{n,l}$ в центральном потенциале зависят от двух квантовых чисел: радиального, n_r , и орбитального, l , и в квазиклассическом приближении определяются из условия квантования Бора – Зоммерфельда²⁾:

$$S_{\varepsilon\lambda} = \int_{R'_{\varepsilon\lambda}}^{R_{\varepsilon\lambda}} dr p_{\varepsilon\lambda}(r) = \pi \left(n_r + \frac{1}{2} \right), \quad (1)$$

где $S_{\varepsilon\lambda}$ и $p_{\varepsilon\lambda}(r) = \sqrt{p_\varepsilon^2(r) - \lambda^2/r^2}$ – соответственно радиальное действие и радиальный импульс электрона с энергией ε и орбитальным моментом $\lambda = l + 1/2$, область интегрирования ограничена точками поворота $R'_{\varepsilon\lambda}$ и $R_{\varepsilon\lambda}$. Введем функцию $\nu_\varepsilon(\lambda)$, связанную с радиальным действием следующим образом:

$$\nu_\varepsilon(0) = \int_0^{R_{\varepsilon 0}} dr p_{\varepsilon 0}(r) / \pi, \quad \nu_\varepsilon(\lambda) = S_{\varepsilon\lambda} / \pi, \quad \lambda \neq 0.$$

Величина $\nu_\varepsilon(\lambda)$ как функция непрерывного аргумента λ монотонно убывает от значения $\nu_\varepsilon(0)$ до $\nu_\varepsilon(\lambda_\varepsilon) = 0$, где λ_ε – максимальный орбитальный момент для энергии ε .

Исследуем зависимость функции $\nu_\varepsilon(\lambda)$ от λ при небольших λ :

$$\nu_\varepsilon(\lambda) = \nu_\varepsilon(0) + \nu'_\varepsilon(0)\lambda + \frac{1}{2}\nu''_\varepsilon(0)\lambda^2 + \dots \quad (2)$$

Для сферического гармонического осциллятора $U(r) = -V_0 + \omega^2 r^2 / 2$ и кулоновского потенциала $U(r) = -Z/r$ функция $\nu_\varepsilon(\lambda)$ линейна во всем диапазоне изменения λ :

$$\text{Harm. osc.} \quad \nu_\varepsilon(\lambda) = \nu_\varepsilon(0) - \frac{1}{2}\lambda, \quad \nu'_\varepsilon(0) = -\frac{1}{2}, \quad (3)$$

$$\text{Coul.} \quad \nu_\varepsilon(\lambda) = \nu_\varepsilon(0) - \lambda, \quad \nu'_\varepsilon(0) = -1. \quad (4)$$

Нетрудно показать [1], что для монотонных потенциалов притяжения, конечных в нуле, первая производная в (2) равна $-1/2$, как для осциллятора. Объединим такие (ангармонические) потенциалы в группу гармонического осциллятора. Примером такого типа потенциала является самосогласованный потенциал в сферических кластерах, ядрах.

Аналогично можно выделить кулоновскую группу, в которой экранированные потенциалы имеют кулоновскую особенность в нуле $U(r) \rightarrow -Z/r$, $r \rightarrow 0$, и для которой $\nu'_\varepsilon(0) = -1$ [1]. К этой группе относятся, в частности, внутриатомные (внутриионные) потенциалы³⁾.

Величина второй производной в нуле $\nu''_\varepsilon(0)$ в (2) характеризует степень влияния ангармоничности или экранировки, при этом именно квадратичный

³⁾Пример из последней группы – потенциал в свободном атоме по модели Томаса–Ферми – был подробно проанализирован в работах [2, 3], где выделен исключительный случай $\varepsilon = 0$, для которого значение производной $\nu'_\varepsilon(0)$ зависит от быстроты убывания потенциала на бесконечности.

¹⁾e-mail: shpat@imamod.ru

²⁾В статье используются атомные единицы.

член с $\nu''_{\varepsilon}(0) \neq 0$ приводит к снятию вырождения по l , которое имеется в спектрах "главных" потенциалов (гармонического осциллятора и Кулона).

2. Проанализируем вид спектров при снятии вырождения, предварительно решив задачу о вычислении уровней энергии в "главных" потенциалах.

При $l = 0$ для гармонического осциллятора условие квантования (1) имеет вид

$$2\nu_{\varepsilon}(0) = n' + \frac{1}{2}, \quad (5)$$

так как в этом случае возможно прохождение частицы через центр. При $l \neq 0$

$$\nu_{\varepsilon}(\lambda) = \nu_{\varepsilon}(0) - \frac{\lambda}{2} = n_r + \frac{1}{2}, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

Подставляя $\nu_{\varepsilon}(0)$ из выражения (5) и обозначая $n' = n + 1$, получаем соотношение

$$(n - l)/2 = n_r, \quad (6)$$

из которого следует условие одинаковой четности главного n ($n = 0, 1, \dots$) и орбитального l квантовых чисел, и равенство $2\nu_{\varepsilon}(0) = n + \frac{3}{2}$. Вычисление интеграла $\nu_{\varepsilon}(0) = (V_0 - |\varepsilon|)/2\omega$ дает для спектра известное выражение: $\varepsilon_{n,r,l} = -V_0 + \omega(n + 3/2) = -V_0 + \omega(2n_r + l + 3/2)$.

Для кулоновского потенциала условие квантования (1) с учетом (4) приобретает вид

$$\nu_{\varepsilon}(\lambda) = \nu_{\varepsilon}(0) - l - \frac{1}{2} = n_r + \frac{1}{2}, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots,$$

где $\nu_{\varepsilon}(0) = Z/\sqrt{2|\varepsilon|}$. Отсюда $\varepsilon_{n,r,l} = -Z^2/2(n_r + l + 1)^2 = -Z^2/2n^2$, $n = 1, 2, \dots$

В случае ангармонического потенциала s -уровень ε_{n0} также определяется из условия квантования вида (5). Разложим действие $\nu_{\varepsilon}(\lambda)$ по энергии вблизи этого уровня, тогда левая часть условия квантования (1) равна

$$\begin{aligned} \nu_{\varepsilon}(\lambda) &\cong \nu_{\varepsilon_{n0}}(\lambda) + \left. \frac{\partial \nu_{\varepsilon}(0)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon_{n0}} (\varepsilon - \varepsilon_{n0}) \cong \\ &\cong \nu_{\varepsilon_{n0}}(0) - \frac{\lambda}{2} + \frac{1}{2} \nu''_{\varepsilon_{n0}}(0) \lambda^2 + \frac{\tau_{n0}}{\pi} (\varepsilon - \varepsilon_{n0}). \end{aligned}$$

Здесь введено обозначение $\tau_{\varepsilon} = \partial S_{\varepsilon} / \partial \varepsilon$ для классического времени и использовано разложение (2) с $\nu'_{\varepsilon}(0) = -\frac{1}{2}$. Заметим, что учет в производной $\partial \nu_{\varepsilon}(\lambda) / \partial \varepsilon|_{\varepsilon_{n0}}$ зависимости от λ был бы превышением точности. Правую часть условия квантования (1) (см. связь (6)) можно переписать в виде $n_r + 1/2 = n/2 + 3/4 - \lambda/2$, откуда следует соотношение

$$\varepsilon_{nl} = \varepsilon_{n0} - \Delta \varepsilon_n \frac{1}{2} \nu''_{\varepsilon_{n0}}(0) \lambda^2, \quad (7)$$

где величина $\Delta \varepsilon_n = \pi/\tau_{n0}$ есть расстояние между s -уровнями соседних n -оболочек.

Аналогичные выкладки для потенциалов кулоновской группы приводят к тому же результату (7). Выражение (7) дает количественную меру снятия вырождения в ангармоническом или экранированном потенциале и указывает на квадратичную зависимость соответствующего расщепления от орбитального момента, причем знак отклонения от s -уровня зависит от знака производной $\nu''_{\varepsilon_{n0}}(0)$. При положительном знаке уровни энергии с ростом l понижаются, при отрицательном – повышаются. В атомах реализуется последнее, в кластерах возможны оба варианта.

3. В свободном атоме (и в ионе в плазме) экранировка кулоновского потенциала для самых глубоких уровней сводится к сдвигу на константу, соответствующую потенциалу электронного облака (и окружения) на ядре, и для этой области энергий $\nu''_{\varepsilon}(0) = 0$ – спектр подобен кулоновскому с точностью до сдвига на упомянутую константу. Для уровней более высоких n -оболочек экранировка становится все более существенной, что количественно отражается на величине $\nu''_{\varepsilon}(0)$: она отрицательна ($\nu''_{\varepsilon}(0) < 0$) и растет по абсолютной величине (для плазмы см.[4]). Когда множитель при $\Delta \varepsilon_n$ в (7) становится больше единицы, соседние оболочки перекрываются, что и наблюдается в спектрах атомов (и ионов).

Область применимости выражения (7) продемонстрирована на примере расчета спектра электронов в атоме ртути. Квазиклассический внутриатомный потенциал соответствует модели Томаса–Ферми:

$$U(r) = -\frac{Z}{r} \phi\left(\frac{r}{r_0}\right), \quad r_0 = bZ^{-1/3}, \quad (8)$$

где Z – атомный номер, для функции $\phi(x)$ использовалось приближение Титца [5]: $\phi(x) = (1+x)^{-2}$, $b = 4.5^{1/3}$. В таблице представлены результаты расчета спектра атома ртути ($Z = 80$) по формуле (7) и непосредственно из условия квантования (1). Для внутренних p - и d -электронов имеется хорошее совпадение. В таблице также приведены внутренние уровни энергии, рассчитанные по модели Хартри–Фока. Обработка и этих данных подтверждает зависимость, близкую к (7), так как коэффициент $a_{n0} = -(\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n0}) / (l + 1/2)^2$ практически постоянен в рассматриваемых n -оболочках: $a_{30} = 3.95 \pm 0.05$, $a_{40} = 1.72 \pm 0.04$.

4. Более сложная картина выявляется при анализе спектров в группе ангармонических кластерных потенциалов. Как правило, здесь имеет место обратное поведение: чем больше l , тем ниже соответству-

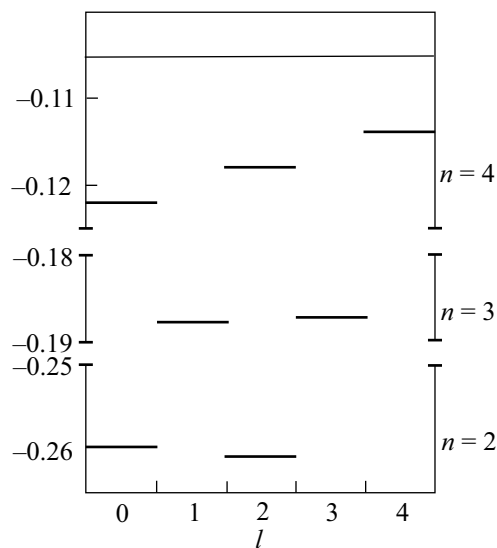
Спектр атома ртути ($Z = 80$)

nl	$-\varepsilon_{nl}$ (ХФ)	$-\varepsilon_{nl}$ (1)	$-\varepsilon_{nl}$ (7)	nl	$-\varepsilon_{nl}$ (ХФ)	$-\varepsilon_{nl}$ (1)	$-\varepsilon_{nl}$ (7)
1s	2778.6	2803.6	2803.6	4s	25.6	23.4	23.4
2s	470.7	477.1	477.1	4p	21.7	19.9	19.6
2p	452.2	464.2	462.7	4d	14.6	13.2	12.7
3s	113.1	110.6	110.6	4f	5.0	3.7	2.3
3p	104.3	102.8	102.2	5s		3.7	3.7
3d	88.1	87.8	87.3	5p		2.34	2.34
				6s		0.257	0.257

ющий уровень в оболочке, производная положительна ($\nu_\varepsilon''(0) > 0$). Однако особо следует выделить подгруппу “мягких” потенциалов [6], для которых в небольших кластерах с $N < N_F$ величина $\nu_\mu''(0) < 0$ отрицательна (μ – химический потенциал, энергия Ферми при нулевой температуре). В таких кластерах в верхней части спектра имеется область “ненормального поведения” с отрицательной величиной $\nu_\varepsilon''(0)$, причем в кластере фиксированного размера с понижением энергии ε производная $\nu_\varepsilon''(0)$ увеличивается и при некоторой энергии меняет знак. В области, где $\nu_\varepsilon''(0) = 0$, имеется вырожденный по l уровень. Увеличение размера кластера (числа атомов N в нем) “поднимает” область, где $\nu_\varepsilon''(0) = 0$, так что в кластере размера $N = N_F$ вырожденный уровень оказывается самым верхним (вблизи энергии Ферми μ). Для всех же кластеров с $N > N_F$ спектр имеет “нормальный” вид (с $\nu_\varepsilon''(0) > 0$) во всем диапазоне изменения ε .

Проведенные нами расчеты спектра для кластеров Al_N по формуле (1) с потенциалом Вудса-Саксона (соответствующие параметры см., например, в [6]) подтверждает эти выводы. Рисунок, на котором представлена часть спектра в Al_{33} , демонстрирует “ненормальную” область спектра вблизи энергии Ферми ($n = 4$), существование почти вырожденного уровня ($n = 3$) и ниже него “нормальный” ход зависимости от l ($n = 2$). По нашим расчетам $N_F = 57$; для кластера Al_{57} энергии уровней в самой верхней, почти вырожденной оболочке с главным квантовым числом $n = 5$ равны: $\varepsilon_{51} = \varepsilon_{53} = -0.126$, $\varepsilon_{55} = -0.127$, $\mu = -0.105$.

Наличие вырожденного уровня вблизи энергии Ферми с потенциалом ионизации, в ~ 2 раза меньшим, чем первый потенциал ионизации атома алюминия ($I_1 = 0.22$), означает возможность многократной ионизации кластеров размера $N \sim N_F$ даже при невысокой температуре и возможное существова-



Электронный спектр в потенциале Вудса – Саксона для кластера Al_{33}

ние многозарядных кластеров в низкотемпературной плазме алюминия.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 00-01-00397 и # 96-15-96616).

1. Д. А. Киржниц, Г. В. Шпатаковская, *ЖЭТФ* **62**, 2082 (1972).
2. B. G. Englert and J. Schwinger, *Phys. Rev.* **A32**, 26 (1985).
3. B. G. Englert, *Semiclassical Theory of Atoms*, Lecture Notes in Physics, **300**, Springer, 1988.
4. Д. А. Киржниц, Г. В. Шпатаковская, Препринт №33, ФИ РАН им. П. Н. Лебедева, Москва, 1998.
5. T. Tietz, *J. Chem. Phys.* **22**, 2094 (1954).
6. Г. В. Шпатаковская, Письма в *ЖЭТФ*, **72**, 394 (2000); cond-mat/0011393.