

# АТОМНАЯ ФИЗИКА, ФИЗИКА КЛАСТЕРОВ И НАНОСТРУКТУР

УДК: 539.1.01, 539.189.2.

*А.Н. Ипатов*

## **ЭФФЕКТИВНЫЙ УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ В РАМКАХ МОДЕЛИ ЖЕЛЕ**

*A.N. Ipatov*

St.Petersburg State Polytechnical University,  
29 Polytechnicheskaja St., St.Petersburg, 195251, Russia.

## **EFFECTIVE ACCOUNT OF IONIC SURROUNDING INFLUENCE ON OPTICAL PROPERTIES OF METALLIC CLUSTERS WITHIN THE JELLIUM MODEL**

---

В статье обсуждается влияние параметров потенциала межчастичного взаимодействия на оптические свойства металлических кластеров. Исследуются зависимости статической дипольной поляризуемости и частоты плазмонного резонанса кластеров щелочных металлов от параметра экранирования и эффективной диэлектрической константы.

**ЭКРАНИРОВАНИЕ. КЛАСТЕРЫ. ФОТОПОГЛОЩЕНИЕ. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ.**

An influence of interparticle potential parameters on optical properties of metallic clusters is discussed in the article. Dependences of the static dipole polarisability and the plasmon resonance frequency of alkali metal clusters upon the screening parameter and the effective dielectric constant are studied.

**SCREENING. CLUSTERS. PHOTOABSORPTION. POLARIZABILITY.**

---

Физические свойства наноразмерных Ферми-систем, примером которых служат, в частности, микроскопические атомные кластеры, являются предметом интенсивных исследований, ведущихся в последние десятилетия [1]. Наибольший интерес при изучении физических свойств таких систем вызывают гигантские дипольные резонансы в спектрах фотопоглощения кластеров различного состава, в особенности кластеров щелочных металлов [1, 2], а также их высокая поляризуемость. Оптические свойства подобных объектов определяются валентными электронами, которые полностью делокализованы по всему объему кластера и образуют оболочечную структуру [2, 3].

Целью данной работы являлось исследование влияния параметров потенциала межчастичного взаимодействия на оптические свойства металлических кластеров. В рамках поставленной задачи были проведены расчеты статической дипольной поляризуемости и спектров фотопоглощения для ряда наиболее стабильных систем, содержащих «магические» числа делокализованных электронов [1], при различных значениях параметров эффективного потенциала электрон-электронного и электрон-ионного взаимодействий, и определены значения параметров, обеспечивающие наилучшее согласие расчетных данных с экспериментом.

В работе использовалась атомная система единиц:  $\hbar = |e| = m_e = 1$ .

### Оптические свойства металлических кластеров в рамках модели желе

Основные особенности оптических характеристик конечных систем, в которых свободные электроны движутся в поле ионного остова, хорошо описываются в рамках модели «желе», согласно которой положительный остов представляется в виде заряженного фона с некоторой непрерывной функцией распределения [3]. Наибольшее распространение получила так называемая сферическая желе-модель в приближении *bulk material* [2, 3], согласно которому радиус ионного кора с однородным сферически симметричным распределением заряда  $\rho_{core}(r) = \rho_0$  принимается равным

$$R_0 = r_s N^{1/3},$$

где  $N$  – число атомов в кластере, а  $r_s$  – размер ячейки Вигнера – Зейца соответствующего объемного материала.

Именно в рамках этой модели была проведена большая часть теоретических расчетов электронной структуры, спектров фотопоглощения, статической дипольной поляризуемости и других физических параметров кластеров щелочных металлов [1 – 4]. В большинстве опубликованных теоретических работ было обнаружено качественное согласие между результатами, полученными как на основе методов квантовой теории многих тел, так и в приближении локальной плотности [1, 2, 5, 6]. В то же время при сравнении результатов расчетов, полученных в рамках *bulk material* (БМ) желе-модели, с экспериментальными

данными наблюдается систематическое количественное расхождение между теоретическими значениями и результатами измерений. Для примера в таблице приведены расчетные значения статической дипольной поляризуемости  $\alpha_0$  для нескольких кластеров, содержащих различное число атомов натрия, полученные с использованием БМ-желе-модели в приближении случайных фаз с обменом (ПСФО, или RPAE), и соответствующие экспериментальные значения [7]. Из данных таблицы видно, что для всех рассмотренных металлических кластеров (МК) расчетные значения оказываются примерно на 15 % ниже экспериментальных данных [7, 8].

В свою очередь результаты квантовомеханических расчетов значительно превышают значения статической дипольной поляризуемости  $\alpha_0 = R_0^3$ , которые следуют из классической модели, рассматривающей кластер в виде металлической сферы радиуса  $R_0$ . Последний факт подтверждает необходимость учета многочастичных эффектов при теоретическом описании оптических свойств МК, особенно в случае кластеров, содержащих сравнительно небольшое число атомов ( $N \leq 10^2$ ).

Сходная картина наблюдается при проведении расчетов спектров фотопоглощения МК. В работах [5, 9] показано, что квантовомеханические вычисления, выполненные в рамках БМ-желе-модели, качественно адекватно воспроизводят основные характеристики оптического спектра МК, но при этом ведут к систематически завышенным значениям резонансных частот по сравнению с данными эксперимента [8].

Таким образом, простая сферически-

Расчетные и экспериментальные значения статической дипольной поляризуемости  $\alpha_0$  (ат. ед.) кластеров натрия, содержащих различное число атомов; расчеты в различных приближениях

Кластер	RPAE	TDLDA[5]	Экспериментальные данные [7]	Классическая модель
Na <sub>8</sub>	755	722	879	512
Na <sub>20</sub>	1808	1721	2138	1280
Na <sub>34</sub>	2806	2717	3520	2176
Na <sub>40</sub>	3529	3340	4090	3260

симметричная модель желе в сочетании с квантовомеханическим описанием системы делокализованных электронов, двигающихся в поле положительно заряженного кора, качественно верно описывает основные оптические свойства кластеров щелочных металлов с замкнутыми электронными оболочками. В то же время в ее рамках точного количественного описания достигнуть не удается, и возможным путем решения этой проблемы может стать внесение изменений в саму модель желе.

При исследовании физических характеристик кластеров с различным числом атомов выяснилось, что многоэлектронная система очень чувствительна к изменениям в характере сил межчастичного взаимодействия [10]. В подавляющем большинстве теоретических работ, посвященных исследованиям МК на основе модели желе, предполагалось чисто кулоновское взаимодействие между частицами системы, в частности, между делокализованными валентными электронами, в то время как электроны внутренних оболочек считались «замороженными», и их влияние учитывалось в виде эффективного потенциала распределенного заряда «желе». В то же время, возможно, эффективный учет влияния электронов внутренних оболочек, а также некоторой части многочастичных эффектов, не описываемых непосредственно в рамках ПСФО [11], может быть обеспечен путем отказа от использования чисто кулоновского взаимодействия в системе и, таким образом достигнуто лучшее количественное согласие расчетных результатов с экспериментальными данными. Проблема учета многочастичных эффектов, выходящих за рамки ПСФО, в частности поляризационного взаимодействия между электронами валентных и внутренних оболочек атомов, обсуждалась в работе [12]. Было показано, что учет динамической поляризации приводит к эффективному экранированию межчастичного взаимодействия в многоэлектронной системе и таким образом влияет на ее оптические свойства. При этом непосредственное включение так называемых поляризационных диаграмм [12, 13] путем численного решения уравне-

ния Дайсона [12, 13] приводит к существенному усложнению вычислений при моделировании оптического отклика системы.

В качестве альтернативного пути для улучшения согласия теории с экспериментом в данной работе предлагается использовать эффективное экранированное кулоновское взаимодействие между всеми элементами системы кластера, оставаясь в рамках желе-модели, привлекательной своей простотой.

### Теоретический подход

Рассмотрим систему, состоящую из  $N$  делокализованных электронов в поле положительного сферического остова с плотностью распределения заряда  $\rho_{core}(r)$ . Ее полный гамильтониан  $\hat{H}_0$  с потенциалом парного межчастичного взаимодействия  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  записывается в виде

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + U_{core}(r) + \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (1)$$

Здесь и далее индексы  $i, j$  обозначают заполненные, индексы  $m, n$  – незаполненные (виртуальные) одночастичные состояния. При этом полная волновая функция  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$  основного состояния, являющаяся решением уравнения Шредингера

$$\hat{H}_0 \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = E_{el} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2)$$

зависит от  $N$  координат  $\mathbf{r}_i$  всех электронов и от  $N$  проекций их спинов  $\sigma_i$ , где  $x_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ , а  $E_{el}$  – полная электронная энергия системы.

В потенциале межчастичного взаимодействия можно выделить чисто кулоновский множитель  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}$  и некоторую ограниченную функцию  $K(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  (неотрицательную во всей области определения), учитывающую, в частности, эффект экранирования [10]:

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{K(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\varepsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2)$$

где коэффициент  $\varepsilon$  играет роль эффективной диэлектрической проницаемости среды.

Потенциал положительного остова с радиальной плотностью  $\sigma(r) = 4\pi r^2 \rho_{core}(r)$  записывается в виде [10]

$$U_{core}(r) = \frac{1}{2\epsilon r} \int_0^\infty \frac{\sigma(r')}{r'} \int_{|r-r'|}^{r+r'} K(x) dx dr'. \quad (3)$$

В качестве потенциала парного взаимодействия точечных зарядов при проведении расчетов был взят экранированный кулоновский потенциал в форме

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{\exp(-\kappa|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\epsilon|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{\exp(-|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|/D_{scr})}{\epsilon|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (4)$$

где  $D_{scr} = \kappa^{-1}$  – эффективный радиус экранирования.

В случае однородного сферически-симметричного распределения  $\rho_{core}(r) = \rho_0$ , используемого в БМ-модели желе для электронейтрального кластера, потенциал ионного остова имеет вид

$$U_{core}(r) \equiv U_{core}(r, \epsilon, \kappa) = \begin{cases} \frac{3N}{\epsilon \kappa^2 R_0^3 r} (\kappa r - \exp(-\kappa R_0)) \times \\ \times (1 + \kappa R_0) \operatorname{sh}(\kappa r), & r \leq R_0; \\ \frac{N \exp(-\kappa r)}{\epsilon r} \times \\ \times \left( \frac{\operatorname{ch}(\kappa R_0) - \frac{\operatorname{sh}(\kappa R_0)}{\kappa R_0}}{\kappa^2 R_0^2} \right), & r > R_0. \end{cases} \quad (5)$$

Расчеты электронной структуры кластеров проводились в приближении Хартри – Фока с потенциалом парного взаимодействия в форме (4). Одночастичные волновые функции  $\varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)$  и соответствующие энергии  $\epsilon_i$ , полученные в результате численного решения системы уравнений Хартри – Фока [11],

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\nabla^2}{2} + U_{core}(r) \right) \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma_i) + \\ & + \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}', \sigma_j) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\varphi_j(\mathbf{r}', \sigma_j) \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma_i) - \\ & - \delta_{\sigma_i \sigma_j} \varphi_i(\mathbf{r}', \sigma_i) \varphi_j(\mathbf{r}', \sigma_j)) d\mathbf{r}' = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma_i), \end{aligned} \quad (6)$$

в дальнейшем были использованы для

вычисления оптических характеристик исследуемых систем. При этом в сферически-симметричном потенциале (5) одночастичные волновые функции могут быть представлены в виде произведения радиальной, угловой и спиновой составляющих [14]:

$$\varphi(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_\mu(\sigma) \quad (7)$$

и характеризуются набором квантовых чисел  $n, l, m, \mu$ .

Расчеты спектров фотопоглощения и статической дипольной поляризуемости были проведены в приближении случайных фаз с обменом (ПСФО), в рамках которого частоты  $\Omega_v$  дипольных переходов из основного в многочастичные возбужденные состояния определялись путем решения матричного уравнения [11]:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \Omega \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ -\mathbf{Y} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где элементы эрмитовых матриц  $\mathbf{A}, \mathbf{B}$  записываются как

$$\begin{aligned} A_{im,jn}^{(e)} &= \delta_{ij} \delta_{mn} \omega_{im}^{(e)} + \langle nm || ji \rangle = \\ &= \delta_{ij} \delta_{mn} \omega_{im}^{(e)} + \langle in || mj \rangle; \\ B_{im,jn}^{(e)} &= \langle ij || mn \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь матричные элементы

$$\langle \alpha\beta || \gamma\delta \rangle = 2 \langle \alpha\beta | \gamma\delta \rangle - \langle \alpha\beta | \delta\gamma \rangle$$

межчастичного взаимодействия состоят из «прямой» (хартриевской) и обменной компонент, где множитель 2 учитывает суммирование по проекции спина в хартриевском члене;  $\langle \alpha\beta | \gamma\delta \rangle$  – матричный элемент, включающий в себя потенциал (4):

$$\begin{aligned} \langle \alpha\beta | \gamma\delta \rangle &= \delta_{\sigma_\alpha \sigma_\gamma} \delta_{\sigma_\beta \sigma_\delta} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi_\alpha^*(\mathbf{r}) \varphi_\gamma(\mathbf{r}) \times \\ &\times V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_\delta(\mathbf{r}') \varphi_\beta^*(\mathbf{r}'); \end{aligned} \quad (10)$$

индексы  $\sigma_\alpha, \sigma_\beta, \sigma_\gamma, \sigma_\delta$  обозначают проекции спина соответствующих одночастичных состояний.

Статическая дипольная поляризуемость электронной системы кластера вычислялась как [13]

$$\alpha_0 = \sum_v \frac{f_v}{\Omega_v^2}. \quad (11)$$

Здесь суммирование проводится по всем возбужденным состояниям системы, включая интегрирование по непрерывной области спектра, а  $f_v$  — сила осциллятора дипольного перехода между основным и  $v$ -м многочастичным возбужденным состоянием:

$$f_v = \frac{4}{3} \Omega_v D_v^2. \quad (12)$$

Силы осцилляторов при этом удовлетворяют правилу сумм [13]:

$$\sum_v \Omega_v f_v = N. \quad (13)$$

Матричные элементы  $D_v$ , в свою очередь, вычислялись путем суммирования по всем одночастичным возбуждениям:

$$D_v = \sum_{im} (X_{im}^v d_{im} + Y_{im}^v d_{mi}), \quad (14)$$

где  $d_{im}$  — одночастичные дипольные амплитуды;

$$d_{im} = \int P_{n,l_i}(r) r P_{n',l'_m}(r) dr; \quad l'_m = l_i \pm 1, \quad (15)$$

а коэффициенты  $X_{im}^v$ ,  $Y_{im}^v$  представляют собой элементы собственных векторов уравнения (8).

### Оптические свойства металлических кластеров с экранированным межчастичным взаимодействием

Как было показано в работе [10], введение эффективного экранирования в числителе потенциала межчастичного взаимодействия (4) вызывает возрастание среднего радиуса электронной системы  $\langle r \rangle$ , что в свою очередь должно приводить к увеличению статической дипольной поляризуемости кластера. На рис. 1 представлены зависимости приведенной статической дипольной поляризуемости  $\alpha_0(\kappa)/N\alpha_1$ , где  $\alpha_1 = 162$  ат.ед. — статическая поляризуемость атома натрия [15], от параметра экранирования, полученные при  $\epsilon = 1,0$  для кластеров  $\text{Na}_8$  и  $\text{Na}_{20}$  в рамках БМ-модели. Как видно из рисунка, для обоих кластеров учет экранирования ведет к лучшему согласию с экспериментальными данными [7], по сравнению с чисто кулоновским случаем, и обеспечивает их совпадение при значениях параметра  $\kappa \approx 0,075$  для  $\text{Na}_8$  и  $\kappa \approx 0,061$  для

$\text{Na}_{20}$ , соответственно.

Расчеты показали, что спектры фотопоглощения МК также чувствительны к изменению потенциала взаимодействия между частицами системы. На рис. 2, а приведены распределения сил осцилляторов в спектре фотопоглощения  $\text{Na}_8$  в окрестности плазмонного резонанса, рассчитанные при значениях параметра экранирования  $\kappa = 0,0; 0,05$  и  $0,10$  для БМ-модели желе при  $\epsilon = 1,0$ . Из рис. 2, б, на котором показана зависимость частоты плазмонного резонанса  $\Omega_{res}$  от параметра экранирования, видно, что экранирование кулоновского межчастичного взаимодействия вызывает сдвиг резонансного пика в сторону более низких энергий и в случае  $\text{Na}_8$  приводит к совпадению расчетного значения с экспериментом [8, 16] при  $\kappa \approx 0,058$ . При этом сдвиг частоты сопровождается усилением фрагментации самой плазмонной линии, что проявляется в перераспределении сил осцилляторов в спектре. Так, по мере увеличения параметра экранирования в интервале от  $\kappa = 0,0$  до  $\kappa = 0,1$  вклад доминирующего пика уменьшается с 67 до 45 % правила сумм (13).

Сферическая модель желе дает возможность описывать не только электронейтральные МК, но также их положительно заряженные ионы [1 – 5], в спектрах фотопоглощения которых также наблюдаются

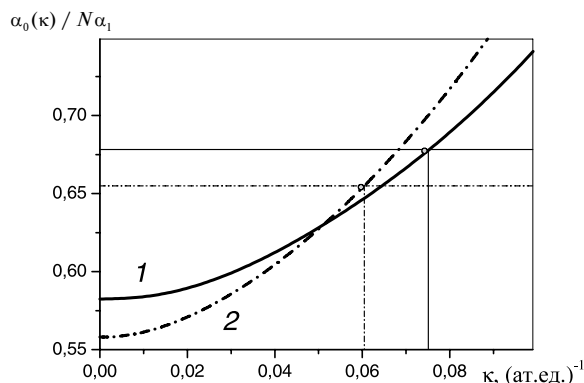


Рис. 1. Зависимости приведенной статической дипольной поляризуемости кластеров  $\text{Na}_8$  (1) и  $\text{Na}_{20}$  (2) от параметра экранирования потенциала межчастичного взаимодействия. Горизонтальные линиями обозначены экспериментальные значения [7]

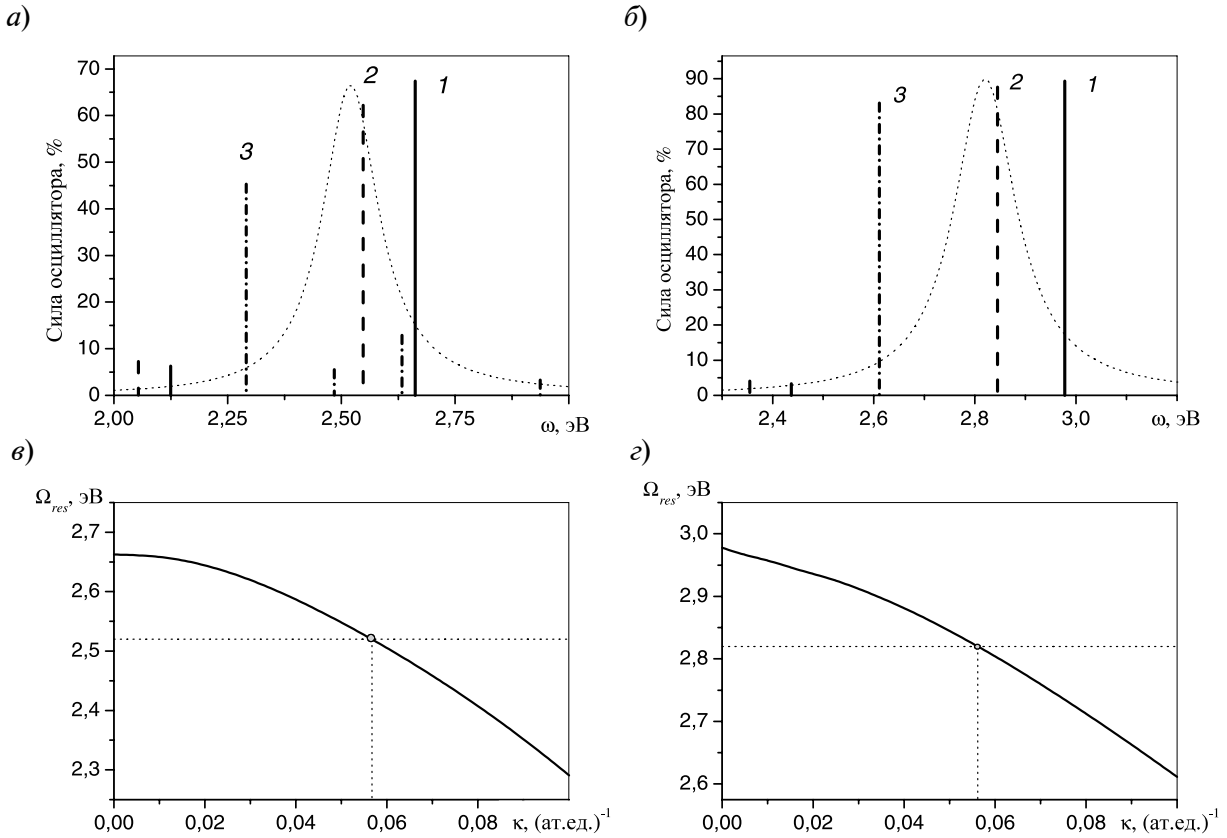


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных данных (точечные линии) с расчетными оптическими характеристиками фотопоглощения (остальные линии) кластеров Na<sub>8</sub> (а, б) и Na<sub>9</sub><sup>+</sup> (в, з): а, в – распределение сил осцилляторов в спектрах для БМ-модели желе при ε = 1,0 и различных значениях параметра экранирования κ; б, з – резонансные частоты как функции параметра экранирования. Значения κ: 0,00 (1), 0,05 (2), 0,10 (3). Экспериментальные сечения фотопоглощения для кластеров Na<sub>8</sub> [8] и Na<sub>9</sub><sup>+</sup> [16] (а, в) показаны точечными линиями

ся гигантские дипольные резонансы [16]. На рис. 2, в представлены распределения сил осцилляторов в спектре фотопоглощения положительного иона Na<sub>9</sub><sup>+</sup> в окрестности плазмонного резонанса, рассчитанные при значениях параметра экранирования κ = 0,0; 0,05 и 0,10 для БМ-модели желе при ε = 1,0. Как и в случае нейтрального кластера Na<sub>8</sub>, имеющего идентичную электронную конфигурацию 1s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>, из приведенной на рис. 2, з зависимости частоты главного резонансного пика от параметра экранирования κ отчетливо видно, что эффективное экранирование кулоновского межчастичного взаимодействия вызывает сдвиг резонансной линии в область более низких частот. При этом введение экранирования обеспе-

чивает совпадение расчетного значения Ω<sub>res</sub> с экспериментом [8, 16] при κ ≈ 0,058, т. е. практически при том же значении κ, что и в случае нейтральной системы. Важно отметить, что во всех рассмотренных случаях эффективный радиус экранирования  $D_{scr} = \kappa^{-1}$ , соответствующий значению параметра экранирования, при котором достигается совпадение результатов расчетов и экспериментальных данных, существенно превышает геометрические размеры кластера, определяемые радиусом ионного кора R<sub>0</sub>.

Таким образом, оказалось, что, оставаясь в рамках простой сферической модели желе с однородным сферически-симметричным распределением плотности положительного заряда, путем введения эффективного

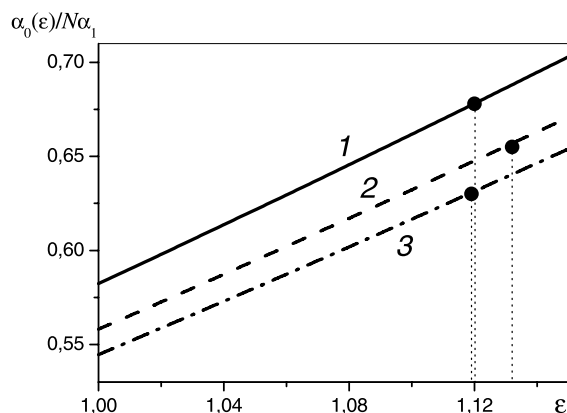


Рис. 3. Зависимости приведенной статической дипольной поляризуемости кластеров  $\text{Na}_8$  (1),  $\text{Na}_{20}$  (2) и  $\text{Na}_{40}$  (3) от диэлектрической константы потенциала межчастичного взаимодействия при  $\kappa = 0,0$ . Для сравнения на графиках жирными точками отмечены экспериментальные значения [7]

экранирования кулоновского взаимодействия между частицами можно добиться улучшения согласия расчетных оптических характеристик МК с экспериментальными данными. Следует отметить, что при этом, как было показано в работе [10], во всем исследуемом диапазоне значений  $\kappa$  полные энергии кластеров остаются отрицательными, что свидетельствует о сохранении стабильности системы при изменении параметра экранирования в рассматриваемых пределах.

Как было показано в работе [9], основной вклад в оптический отклик МК дают делокализованные электроны, двигающиеся в сравнительно узкой приповерхностной области кластера. При значениях константы экранирования, обеспечивающих согласие с экспериментом, числитель в потенциале (4) является медленно убывающей функцией, которую в пределах объема кластера можно приближенно заменить некоторым средним значением. Таким образом, экранирование межчастичного взаимодействия можно учесть путем незначительного изменения эффективной диэлектрической константы  $\epsilon$  в потенциале взаимодействия (4), оставаясь по-прежнему в рамках БМ-модели.

На рис. 3 представлены результаты рас-

чета статической дипольной поляризуемости кластеров  $\text{Na}_8$ ,  $\text{Na}_{20}$  и  $\text{Na}_{40}$  с однородным БМ-распределением плотности заряда кора как функции диэлектрической константы  $\epsilon$  при фиксированном параметре экранирования  $\kappa = 0,0$ . Оказалось, что, как и в случае с экранированием кулоновского потенциала (см. рис. 1), статическая дипольная поляризуемость МК чувствительна к изменениям межчастичного взаимодействия в системе и увеличивается с ростом  $\epsilon$ . Как видно из приведенных графиков, зависимость  $\alpha_0(\epsilon)$  имеет линейный характер в рассмотренном диапазоне значений  $\epsilon$  независимо от числа атомов в системе, и при  $\epsilon \approx 1,12 - 1,14$  достигается согласие расчетных значений с результатами экспериментальных измерений [7]. При этом, как и при использовании эффективного экранирования кулоновского потенциала, во всем исследуемом диапазоне значений  $\epsilon$  полные энергии кластеров остаются отрицательными [13], то есть система остается стабильной.

Спектр фотопоглощения МК при варьировании диэлектрической константы также претерпевает изменения. Как следует из рис. 4, а, на котором представлены распределения сил осцилляторов в спектре фотопоглощения кластера  $\text{Na}_8$  при различных значениях диэлектрической константы  $\epsilon$  для БМ-модели желе и  $\kappa = 0,0$ , по мере увеличения  $\epsilon$  происходит сдвиг частоты основного резонансного пика  $\Omega_{\text{res}}$  в область более низких энергий. При этом, как следует из рис. 4, б, при  $\epsilon \approx 1,07$  достигается согласие с экспериментальным значением резонансной частоты. Важно отметить, что сила осциллятора главного пика плазмонной моды изменяется от 67 % правила сумм при  $\epsilon = 1,0$  до 61 % при  $\epsilon = 1,15$ , и, таким образом, в данном случае сдвиг плазмонной частоты сопровождается заметно меньшей фрагментацией резонансной линии, чем это наблюдалось при изменении параметра экранирования  $\kappa$ . С этой точки зрения метод расчета, основанный на учете влияния ионного окружения за счет введения эффективной диэлектрической константы, является более предпочтительным, поскольку вносит меньшие измене-

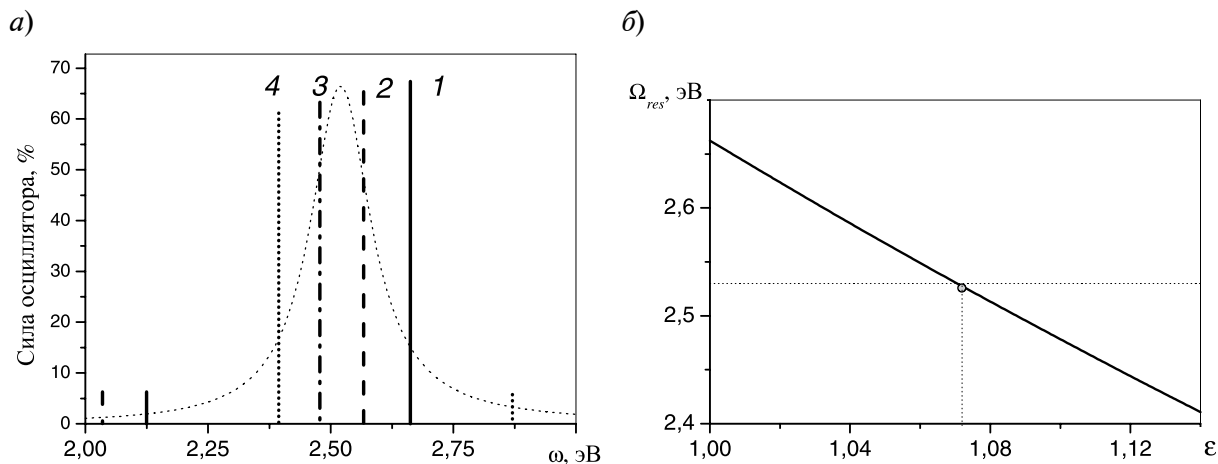


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных данных (точечные линии) с расчетными характеристиками фотопоглощения (остальные линии) кластера  $Na_8$ : а – распределение сил осцилляторов в спектре для БМ-модели желе при  $\kappa = 0,0$  и различных значениях диэлектрической константы  $\epsilon$ ; б – резонансная частота как функция диэлектрической константы.

Значения  $\epsilon$ : 1,00 (1), 1,05 (2), 1,10 (3), 1,15 (4). Экспериментальное сечение фотопоглощения [8] показано точечной линией

ния в структуру спектра фотопоглощения по отношению к исходной модели с чисто кулоновским взаимодействием. При этом согласие результатов расчета с экспериментом достигается при практически одинаковых значениях диэлектрической константы для кластеров, содержащих различное число атомов.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что БМ-модель желе, описывающая ионную структуру МК в виде однородного распределения плотности положительного заряда, в поле которого движутся делокализованные валентные электроны, позволяет качественно верно описывать основные свойства металлических кластеров, в частности их спектры фотопоглощения в окрестности плазмонного резонанса. При этом наблюдаемое систематическое количественное расхождение результатов численных расчетов с экспериментальными данными мо-

жет быть объяснено влиянием электронов внутренних оболочек, не учитываемых в рамках желе-модели, с чисто кулоновским взаимодействием. Путем введения эффективного экранирования межчастичного потенциала (4) можно достичь лучшего согласия расчетных оптических характеристик МК с экспериментальными данными за счет изменения параметров потенциала взаимодействия в пределах 5 – 10 %, не выходя за рамки простой БМ-модели.

В то же время, учитывая, что изменение параметров экранированного потенциала в пределах, обеспечивающих количественное согласие с экспериментом, не приводит к принципиальному изменению структуры спектров фотопоглощения, традиционная желе-модель, описывающая межчастичное взаимодействие в системе как чисто кулоновское, может быть по-прежнему использована при качественном моделировании основных свойств металлических кластеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Kreibig, U.** Optical properties of metal clusters [Text]: Springer Series in Materials Science. Vol. 25. / U. Kreibig, M. Vollmer. – Berlin: Springer – Verlag, 1995. – 532 p.

2. **De Heer, W.A.** The physics of simple metal clusters: Experimental aspects and simple models [Text] / W.A. de Heer // Rev. Mod. Phys. – 1993. – Vol. 65. – P. 611–676.



3. **Brack, M.** The physics of simple metal clusters: Self-consistent jellium model and semiclassical approaches [Text] / M. Brack // *Rev. Mod. Phys.* – 1993. – Vol. 65. – P. 677–732.
4. **Ivanov, V.K.** Many-body calculations for metallic clusters using the jellium model [Text] / V.K. Ivanov, A.N. Ipatov // *Correlations of clusters and related systems. New perspectives on the many-body problem*; Ed. J.P. Connerade. – Singapore: World Scientific. – 1996. – P. 141–167.
5. **Madjet, M.** Comparative study of exchange-correlation effects on the electronic and optical properties of alkali-metal clusters [Text] / M. Madjet, C. Guet, W.R. Johnson // *Phys. Rev. A.* – 1995. – Vol. 51. – P. 1327–1339.
6. **Hansen, M.S.** Exchange effects on electronic states in jellium clusters [Text] / M.S. Hansen, H. Nishioka // *Z. Phys. D.* – 1993. – Vol. 28. – P. 73–80.
7. **Knight, W.D.** Optical response of small metal clusters [Text] / W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders // *Phys. Rev. B.* – 1985. – Vol. 31. – P. 445–457.
8. **Selby, K.** Photoabsorption spectra of sodium clusters [Text] / K. Selby, V. Kresin, J. Masui [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 43. – P. 4565–4572.
9. **Guet, C.** Dipole excitations of closed-shell alkali-metal clusters [Text] / C. Guet, W.R. Johnson // *Phys. Rev.* – 1992. – Vol. 45. – P. 11283–11287.
10. **Иванов, В.К.** Оптимизированная модель «желе» для металлических кластеров с экранированным кулоновским взаимодействием [Текст] / В.К. Иванов, А.Н. Ипатов, В.А. Харченко // *ЖЭТФ.* – 1996. – Т. 109. – С. 902–916.
11. **Амусья, М.Я.** Атомный фотоэффект [Текст] / М.Я. Амусья. – М.: Наука, 1987. – 272 с.
12. **Amusia, M.Ya.** Many-electron correlations in the scattering processes [Text] / M.Ya. Amusia, N.A. Cherepkov // *Case Studies in Atomic Physics, North-Holland Publishing Company.* – 1975 – Vol. 5. – P. 47–179.
13. **Amusia, M.Ya.** Collective effects in photoionization of atoms [Text] // *Adv. At. Mol. Phys.* – 1981. – Vol. 17. – P. 1–121.
14. **Ландау, Л.Д.** Курс теоретической физики в 10 тт, Т. III. Квантовая механика. Нерелятивистская теория [Текст] / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1989. – 766 с.
15. **Радциг, А.А.** Параметры атомов и атомных ионов [Текст]: Справочник / А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 344 с.
16. **Schmidt, M.** Optical spectra and their moments for sodium clusters  $\text{Na}_n^+$  with  $3 \leq n \leq 64$  [Text] / M. Schmidt, H. Haberland // *Eur. Phys. J. D.* – 1999. – Vol. 6. – P. 109–118.

---

**ИПАТОВ Андрей Николаевич** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.  
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
andrei\_ipatov@mail.ru