

МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ КЛАСТЕР ГЕЛИЯ He_4^*

*В. Ф. Елесин, Н. Н. Дегтяренко, Н. В. Матвеев, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов**

*Московский инженерно-физический институт (государственный университет)
115409, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 января 2005 г.

Предсказано существование метастабильного кластера He_4^* с полным спином $S = 2$, состоящего из двух ковалентно-связанных возбужденных спин-поляризованных триплетных молекул He_2^* и имеющего прямоугольную форму. Первопринципными методами рассчитаны электронные волновые функции, зависимость энергии системы He_4^* от расстояния между триплетными молекулами He_2^* , межатомные расстояния, спектр частот собственных колебаний кластера и другие характеристики. Показано, что метастабильное состояние формируется, если одна из возбужденных молекул He_2^* находится в состоянии $^3\Sigma_u^+$, а другая — в состоянии $^3\Pi_g$. Вычислено радиационное время жизни метастабильного кластера He_4^* , которое оказалось равным $\tau = 100\text{--}200$ с, что существенно больше времени жизни $\tau \approx 20$ с триплетной молекулы He_2^* ($^3\Sigma_u^+$). Определена высота потенциального барьера $U \approx 0.5$ эВ, препятствующего уходу из локального минимума энергии. Рассчитана запасаемая в кластере He_4^* энергия $E_{acc} \approx 9$ эВ/атом, что значительно превосходит энергию известных химических энергоносителей. Показано, что запасаемая энергия выделяется практически полностью при делении кластера He_4^* на отдельные атомы гелия. Это говорит о перспективности использования кластеров гелия в качестве материала с высокой плотностью запасаемой энергии (HEDM).

PACS: 31.10.+z, 31.30.Jv, 36.40.-c

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных целей нанофизики и нанотехнологии является создание из известных элементов таблицы Менделеева принципиально новых веществ с требуемыми свойствами. Элементарным «кирпичиком» такого вещества является кластер из небольшого числа атомов (с размером порядка нанометра), структура и свойства которого радикально отличаются от обычного конденсированного вещества.

Если кластеры объединить в ансамбль таким образом, чтобы, будучи связанными друг с другом, они при этом сохраняли свои индивидуальные свойства, то получится новое вещество — нановещество. Ярким примером является кластер углерода фуллерен C_{60} , открытый в 1985 г. [1]. Ансамбль из фуллеренов — фуллерит — имеет множество уникальных свойств. Например, в фуллеритах были обнаружены ферромагнетизм [2] и сверхпроводимость [3], в то время как известные углеродные структуры, такие как графит и алмаз, являются полупроводниками.

Возникает вопрос: нельзя ли создать нановещество, способное запастись и выделять большую энергию? В настоящее время имеется потребность в энергоносителях нового типа, что обусловлено большим разрывом между характерными энергиями химических и ядерных носителей. Следующий вопрос: из каких химических элементов нужно формировать энергоемкие вещества? В настоящей работе дается следующий ответ: имеется принципиальная возможность создания кластеров гелия — элемента, не образующего конденсированного вещества в нормальных условиях (т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении).

В работе предсказано существование метастабильного кластера He_4^* , состоящего из четырех атомов гелия, и показано, что запасаемая энергия более чем на порядок превосходит энергию известных химических энергоносителей (предварительные результаты были опубликованы в [4]). Путем расчетов из первых принципов детально изучены структура и энергетические параметры кластера He_4^* , его устойчивость и время жизни. Показано, что запасенная в кластере энергия практически полностью выделяет-

*E-mail: opn@supercon.mephi.ru

ся при его делении на отдельные атомы гелия.

Следует отметить, что гелий является одним из представителей группы элементов, не образующих конденсированного вещества при нормальных условиях. К этой группе относятся также азот, кислород и некоторые другие элементы. В работе [4] было показано, что такие элементы могут образовывать метастабильные кластеры, энергия связи которых уменьшается с ростом числа атомов в кластере (кластеры 2-го типа, согласно предложенной в [4] терминологии). Энергия, запасенная в кластерах 2-го типа, выделяется при делении кластеров на молекулы или отдельные атомы. Заметим, что большинство химических элементов образуют кластеры 1-го типа (см. [4]), энергия связи которых возрастает при увеличении числа атомов в кластере, а запасенная энергия выделяется при слиянии малых кластеров в большие.

Как было отмечено нами ранее в работе [4], кластеры 2-го типа формально аналогичны тяжелым метастабильным ядрам (например, урана), а кластеры 1-го типа — легким ядрам (например, дейтерия). Действительно, энергия связи тяжелых ядер уменьшается при увеличении числа нуклонов N в ядре, а выделение энергии происходит при делении ядер. Напротив, в легких ядрах энергия связи увеличивается с ростом N , делая энергетически выгодным слияние ядер (синтез). Свойства кластеров 1-го и 2-го типов были теоретически изучены нами в [4] на примере кластеров, соответственно углерода и азота.

Чтобы лучше понять причину такого выбора химических элементов, рассмотрим полную энергию $E(\{\mathbf{R}_i\})$ кластера из N атомов как функцию координат всех атомов $\{\mathbf{R}_i\}$, $i = 1, \dots, N$. Минимумы $E(\{\mathbf{R}_i\})$ соответствуют различным структурам, которые могут образовывать эти атомы. Глобальный минимум с наименьшей энергией E_0 отвечает так называемому основному состоянию системы. Этот минимум ограничен бесконечно длинным барьером, обеспечивающим бесконечно большое время жизни в основном состоянии (в отсутствие внешних воздействий). Большинство известных в природе веществ находится в основном состоянии.

Остальные минимумы (локальные) с энергией $E_n > E_0$ соответствуют метастабильным структурам. Время жизни метастабильной структуры конечно, поскольку имеется конечная вероятность перехода системы в основное состояние с выделением энергии $E_{acc} = E_n - E_0$, запасенной в метастабильном состоянии. Следует отметить, что время жизни τ метастабильной структуры может быть очень большим

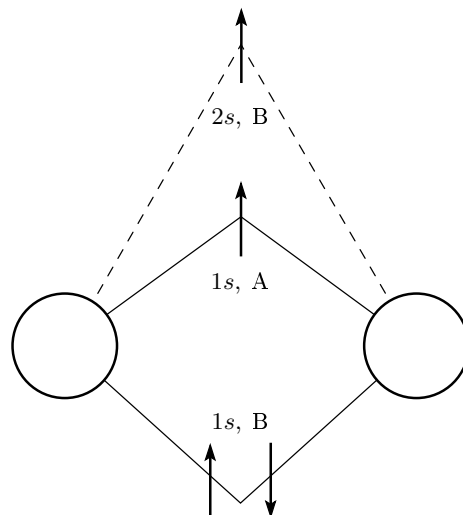


Рис. 1. Схема заполнения электронами орбиталей молекулы He_2^* в триплетном состоянии ${}^3\Sigma_u^+$ с полным спином $S = 1$

(например, многие годы для алмаза), так как величина τ экспоненциально зависит от температуры, $\tau(T) = \tau_0 \exp(U/k_B T)$, где U — высота энергетического барьера, отделяющего метастабильное состояние от основного, τ_0 — микроскопическая величина порядка 1 фс–1 пс, k_B — постоянная Больцмана.

Поскольку азот, кислород, водород, а также благородные газы (гелий и др.) не образуют конденсированного вещества в нормальных условиях (мы отвлекаемся от конденсации за счет очень слабых ван-дер-ваальсовых сил), можно предположить, что кластеры этих элементов не имеют глобального минимума полной энергии $E(\{\mathbf{R}_i\})$. В то же время понятно, что локальные минимумы (если они существуют) должны реализовываться при сравнительно больших энергиях (иначе о них имелись бы экспериментальные данные). Отсюда следует, что, во-первых, метастабильные структуры гелия, азота и других элементов из этой группы должны запасать большие энергии и, во-вторых, что выделение энергии при переходе из метастабильного в основное состояние должно происходить при делении кластеров на атомы (например, He) или молекулы (например, N₂). Это приводит к практически полному выделению запасенной энергии, что является большим преимуществом таких структур с точки зрения перспективы их использования в качестве энергоносителей.

Имеющиеся экспериментальные и теоретические данные свидетельствуют о том, что атомы гелия

в основном состоянии не образуют кластеров He_n ($n = 2, 3, 4, \dots$) с ковалентными связями. Однако в работе [5] было экспериментально продемонстрировано существование метастабильного ковалентно-связанного кластера (триплетной молекулы) He_2^* в возбужденном состоянии $^3\Sigma_u^+$, ранее теоретически изученного в работах [6, 7]. На рис. 1 схематически изображено заполнение орбиталей молекулы He_2^* электронами. Три электрона занимают «внутренние» орбитали, образованные атомными $1s$ -орбиталями, а четвертый электрон находится на «внешней» возбужденной орбитали, образованной атомными $2s$ -орбиталями. Важно отметить, что молекула He_2^* находится в триплетном состоянии с полным спином $S = 1$ (см. рис. 1), что увеличивает его устойчивость и время жизни из-за налагаемого принципом Паули запрета на рекомбинацию.

Триплетная молекула He_2^* запасает энергию, приблизительно равную 9 эВ/атом и выделяет ее при делении на атомы гелия. Это подтверждено экспериментально [5]. Таким образом, молекула He_2^* может играть роль кирпичика, свойства которого радикально отличаются от свойств обычного гелия. Возникает вопрос, можно ли образовать ансамбль из молекул He_2^* ? Кирпичики He_2^* этого ансамбля можно рассматривать как «квазиатомы» [4].

В настоящей работе проводится поиск таких ансамблей на основании расчетов из первых принципов. В качестве первого шага теоретически изучен кластер He_4^* , состоящий из двух квазиатомов He_2^* . Показано, что образование такого кластера в принципе возможно за счет перекрытия волновых функций внешних электронов, причем его полный спин равен $S = 2$, т.е. он находится в «ферромагнитном» состоянии. Установлено, что энергия, запасаемая в кластере He_4^* , примерно в два раза превышает энергию, запасаемую в возбужденной молекуле He_2^* , т.е. удельная запасаемая в кластере He_4^* энергия $E_{acc} \approx 9$ эВ/атом практически не изменяется при объединении двух триплетных молекул («квазиатомов») He_2^* в кластер He_4^* . В работе рассчитано радиационное время жизни кластера He_4^* ($\tau \sim 100$ с), которое оказывается на порядок больше времени жизни $\tau \sim 10$ с триплетной молекулы He_2^* .

Статья организована следующим образом. В разд. 2 описаны использованные нами методы расчета. В разд. 3 приведены результаты расчета электронной структуры триплетных молекул He_2^* и запасаемой в них энергии. В разд. 4 рассчитано радиационное время жизни молекулы He_2^* в состоянии $^3\Sigma_u^+$. В разд. 5 определены структурные и энергетические характеристики метастабильного класте-

ра He_4^* и рассчитана запасаемая в нем энергия. В разд. 6 получено радиационное время жизни кластера He_4^* . Краткое обсуждение результатов дано в Заключение.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

При теоретических исследованиях метастабильных состояний малых атомных кластеров даже самые современные первопринципные методы расчета зачастую приводят к противоречивым результатам (см., например, работу [8] и ссылки в ней). Это имеет место в случае, когда разность энергий двух или нескольких состояний кластера сравнима с погрешностью метода, которая составляет, как правило, не менее 0.1–1 эВ. При описании известных структур выбирают метод, дающий правильные результаты для тех физических величин, значения которых уже известны из эксперимента (например, длины связи и энергия связи). Совершенно по-другому обстоит дело, когда речь идет о поиске и расчете характеристик новых, еще не открытых (или пока экспериментально не изученных) физических объектов. При этом о достоверности результатов можно говорить лишь в том случае, если данные, полученные разными методами, совпадают с разумной степенью точности.

В силу сказанного выше для расчетов энергий и волновых функций кластеров гелия мы использовали несколько различных первопринципных методов, включая обычный метод Хартри–Фока без ограничения на электронный спин (UHF) [9], метод Хартри–Фока с поправкой Меллера–Плессета второго порядка (MP2) [9], метод функционала плотности [10, 11] в приближении локальной плотности [12] (LDA) и метод функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом, предложенным в работах [13, 14] (B3LYP). Часть расчетов была выполнена с использованием программы «GAMESS» (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) [15, 16]. Мы проводили расчеты с разными наборами базисных функций, добиваясь сходимости результатов по мере увеличения числа функций в базисе, а для триплетной молекулы He_2^* — соответствия с данными метода конфигурационного взаимодействия в рамках теории самосогласованного поля (SCF-CI) [6]. В большинстве случаев приемлемая точность достигалась при использовании базиса ($7s5p2d$), образованного s -, p - и d -орбиталями каждого атома.

3. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ He_2^*

Как известно, два атома гелия (He), каждый из которых находится в основном состоянии, не образуют ковалентно-связанной молекулы He_2 . Однако если один из атомов гелия находится в возбужденном состоянии He^* , то возможно формирование метастабильных молекул He_2^* . Далее нас будут интересовать триплетные молекулы He_2^* ($^3\Sigma_u^+$) и He_2^* ($^3\Pi_g$) с полным спином $S = 1$. Именно они претендуют на роль кирпичиков для создания спин-поляризованных ансамблей $(\text{He}_2^*)_N$ (см. Введение). В молекуле He_2^* ($^3\Sigma_u^+$) электроны со спином «вверх» занимают три молекулярные α -орбитали ($1s\sigma_g, 2p\sigma_u, 2s\sigma_g$), а один электрон со спином «вниз» занимает β -орбиталь ($1s\sigma_g$), что соответствует конфигурации $|\uparrow\downarrow_1, \uparrow_2, \uparrow_3\rangle$, см. рис. 1. Орбитали $1s\sigma_g$ и $2p\sigma_u$ представляют собой, соответственно, связывающую и антисвязывающую орбитали, образующиеся при перекрытии атомных $1s$ -волновых функций, а орбиталь $2s\sigma_g$ является связывающей орбиталью, которая формируется из атомных $2s$ -волновых функций. Молекула He_2^* ($^3\Sigma_u^+$) является долгоживущей по атомным меркам (ее время жизни составляет $\tau \sim 10$ с [5–7]) и хорошо изучена как теоретически, так и экспериментально.

В триплетной молекуле He_2^* ($^3\Pi_g$) возбужденный электрон занимает орбиталь, формирующуюся из атомных $2p$ -функций. Эта молекула также является метастабильной [6], но ее радиационное время жизни по отношению к переходу в состояние He_2^* ($^3\Sigma_u^+$) очень мало.

С целью проверки и отработки наших расчетных методик мы провели детальные вычисления волновых функций, энергии и других характеристик молекул He_2^* различными методами (см. разд. 2). Самосогласованные одноэлектронные волновые функции молекулы He_2^* ($^3\Sigma_u^+$) изображены на рис. 2. Волновые функции, рассчитанные различными методами, визуально практически не отличаются друг от друга. Они имеют такую же форму, как и соответствующие одноэлектронные волновые функции молекулярного иона He_2^{3+} [9].

На рис. 3а приведены рассчитанные различными методами зависимости (в том числе имеющиеся в литературе [6]) полной энергии E системы He_2^* ($^3\Sigma_u^+$) от расстояния R между атомами. На рисунке видно, что для всех использованных методов на кривой $E(R)$ имеется локальный минимум при межатомном расстоянии $R_0 \approx 2a_B$. Изображенные на этом рисунке кривые имеют почти одинаковую форму и различаются лишь сдвигом по оси энергий. Триплет-

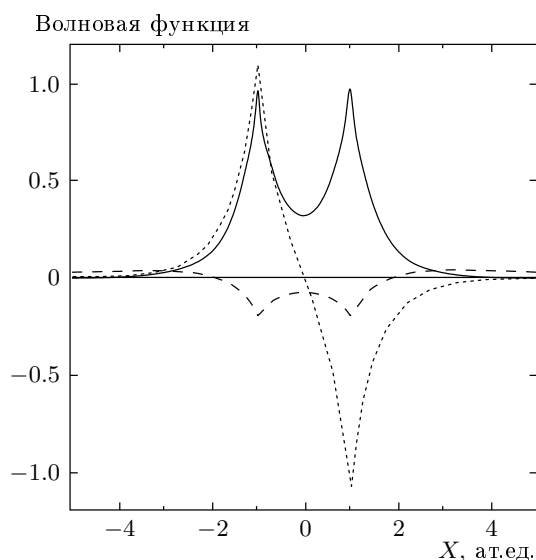


Рис. 2. Самосогласованные одноэлектронные волновые функции метастабильной молекулы He_2^* в триплетном состоянии $^3\Sigma_u^+$ с полным спином $S = 1$ вдоль линии, проходящей через атомы ($y = z = 0$). Атомы гелия расположены в точках с координатами $(\pm a_B, 0, 0)$. Сплошная линия — первая α -орбиталь, пунктирная — вторая α -орбиталь, штриховая — третья α -орбиталь (волновые функции β -орбитали и первой α -орбитали визуально практически не различаются)

ная молекула He_2^* ($^3\Sigma_u^+$) имеет единственную колебательную моду. Ее частота, определяемая кривизной $E(R)$ в точке минимума, действительна. Из факта наличия локального минимума $E(R)$ следует, что молекула He_2^* ($^3\Sigma_u^+$) является метастабильной. Высота потенциального барьера, препятствующего уходу из локального минимума, зависит от метода расчета и составляет $U = 1.1\text{--}1.7$ эВ.

Чтобы найти энергию, запасаемую в молекуле He_2^* ($^3\Sigma_u^+$), мы рассчитали энергию системы He_2 из двух атомов гелия в синглетном основном состоянии $^1\Sigma_g^+$ с полным спином $S = 0$ (см. рис. 3б). При этом по два электрона занимают две нижние α -орбитали (спин «вверх») и β -орбитали (спин «вниз»), что соответствует конфигурации $|\uparrow\downarrow_1, \uparrow\downarrow_2\rangle$. Как видно на рис. 3б, энергия как функция межатомного расстояния не имеет локального минимума, т. е. молекула He_2 из атомов в основном состоянии не образуется. Теперь можно оценить разность энергий в триплетном возбужденном He_2^* ($^3\Sigma_u^+$) и синглетном основном He_2 ($^1\Sigma_g^+$) состояниях при $R \approx 2a_B$. Она незначительно зависит от метода расчета и составляет

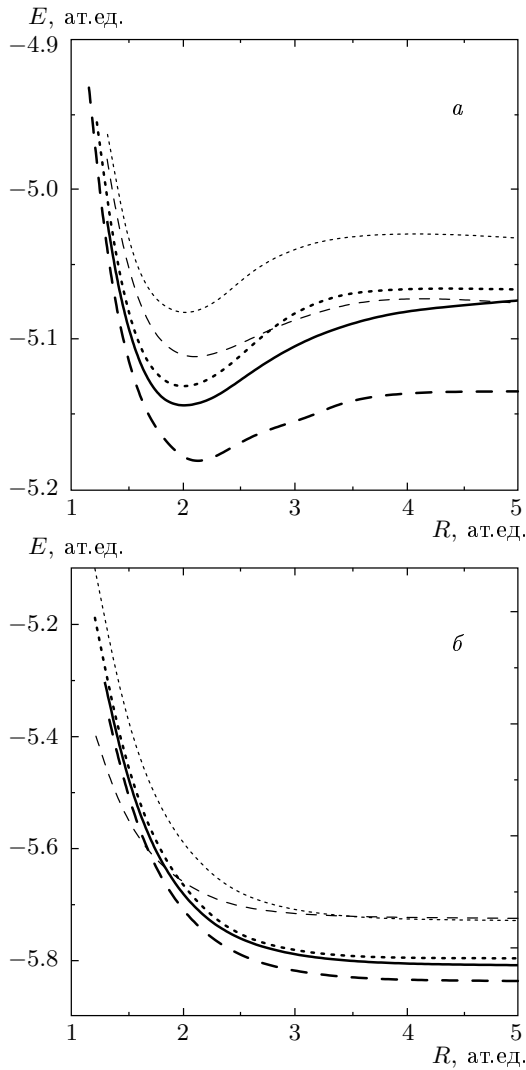


Рис. 3. Зависимости полной энергии E от расстояния R между атомами для системы He_2^* из двух атомов гелия, находящейся в триплетном состоянии $^3\Sigma_u^+$ с суммарным спином $S = 1$ (а) и для системы из двух атомов гелия в синглетном состоянии $^1\Sigma_g^+$ с полным спином $S = 0$ (б). Величины E и R выражены в атомных единицах, соответственно, me^4/\hbar^2 и \hbar^2/me^2 . Расчеты выполнены методами UHF (тонкая пунктирная линия), MP2 (жирная пунктирная), LDA (тонкая штриховая), V3LYP (жирная штриховая). Для сравнения приведены результаты расчетов методом SCF-CI [6] (сплошная линия)

14–15 эВ. Конечным продуктом распада молекулы $\text{He}_2^* (^3\Sigma_u^+)$ являются два удаленных друг от друга атома He в синглетных состояниях $1s^2$. Разность $E_{acc} = E(\text{He}_2^*) - 2E(\text{He}) \approx 18 \text{ эВ} \approx 9 \text{ эВ/атом}$ представляет собой энергию, запасенную в молекуле

$\text{He}_2^* (^3\Sigma_u^+)$. Запасаемая энергия может выделяться, например, за счет испускания фотона электроном, занимающим третью α -орбиталь при его переходе на вторую β -орбиталь (см. рис. 1) с переворотом спина.

Аналогичные вычисления были проведены для триплетной молекулы $\text{He}_2^* (^3\Pi_g)$. Как и приведенные выше данные, они также хорошо согласуются с известными экспериментальными и теоретическими результатами. Таким образом, мы подтвердили имеющиеся в литературе результаты и проверили надежность используемых нами методов расчета.

4. ВРЕМЯ ЖИЗНИ ТРИПЛЕТНОЙ МОЛЕКУЛЫ $\text{He}_2^* (^3\Sigma_u^+)$

Принципиальным является вопрос о времени жизни метастабильного состояния. Экспериментально измеренное время жизни триплетной молекулы $\text{He}_2^* (^3\Sigma_u^+)$ составляет $\tau = 13 \pm 2 \text{ с}$ [5], что согласуется с данными численных теоретических расчетов $\tau \approx 18 \text{ с}$ [6] и $\tau \approx 10 \text{ с}$ [7]. Большое (по атомным меркам) время жизни спин-поляризованного состояния связано с запретом, который накладывает принцип Паули на электронные переходы.

С целью проверки и отработки методики вычислений мы рассчитали время жизни метастабильной триплетной молекулы $\text{He}_2^* (^3\Sigma_u^+)$. Запрет по полному спину на переход $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ снимается при учете зависящих от спина релятивистских поправок в гамильтониане взаимодействия He_2^* с электромагнитным полем. В результате этого вероятность излучательного перехода $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ становится отличной от нуля, хотя и имеет малость порядка α^4 по сравнению с вероятностью обычного (разрешенного по спину) дипольного перехода. Здесь $\alpha = e^2/\hbar c$ — постоянная тонкой структуры, e — заряд электрона, \hbar — постоянная Планка, c — скорость света.

Оставляя в гамильтониане \hat{V}_{int} взаимодействия электронов с фотонным полем [17] слагаемые одного порядка по степеням α , получим

$$\begin{aligned} \hat{V}_{int} = & -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_j \boldsymbol{\sigma}_j \cdot \mathbf{H}_j - \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \sum_j \boldsymbol{\sigma}_j \cdot [\mathbf{E}_j \times \hat{\mathbf{p}}_j] - \\ & - \frac{Ze^3\hbar}{4m^2c^3} \sum_j \sum_n \frac{\boldsymbol{\sigma}_j \cdot [\mathbf{r}_{jn} \times \mathbf{A}_j]}{r_{jn}^3} - \\ & - \frac{e^3\hbar}{2m^2c^3} \sum_j \sum_{j' \neq j} \frac{\boldsymbol{\sigma}_j \cdot [\mathbf{r}_{jj'} \times \mathbf{A}_j]}{r_{jj'}^3} + \\ & + \frac{e^3\hbar}{4m^2c^3} \sum_j \sum_{j' \neq j} \frac{\boldsymbol{\sigma}_j \cdot [\mathbf{r}_{jj'} \times \mathbf{A}_j]}{r_{jj'}^3}, \quad (1) \end{aligned}$$

где m — масса электрона; σ_j , \mathbf{r}_j и $\hat{\mathbf{p}}_j$ — соответственно, матрица Паули, координата и оператор импульса j -го электрона, $\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$, $\mathbf{r}_{jn} = \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n$, \mathbf{R}_n — координата n -го атома гелия, $Z = 2$, $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$ и $\mathbf{E} = -(1/c)(\partial \mathbf{A}/\partial t)$ — напряженности, соответственно, магнитного и электрического поля фотона. Векторный потенциал \mathbf{A} в точке нахождения j -го электрона имеет вид линейной комбинации операторов рождения $\hat{a}_{k\lambda}^+$ и уничтожения $\hat{a}_{k\lambda}$ фотона в состоянии с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией λ :

$$\mathbf{A}_j = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}\lambda}} \right)^{1/2} \times \\ \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j - i\omega_{\mathbf{k}\lambda} t) + \\ + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j + i\omega_{\mathbf{k}\lambda} t)], \quad (2)$$

где V — нормировочный объем, $\omega_{\mathbf{k}\lambda} = kc$ — частота фотона, $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}$ — единичные орты поляризации фотона ($\lambda = 1, 2$), $\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} = 0$ в калибровке $\text{div } \mathbf{A} = 0$. Суммирование по j и j' в (1) проводится по всем электронам.

В начальном состоянии $|i; 0_{\mathbf{k}\lambda}\rangle$ фотоны отсутствуют, а электронная подсистема описывается волновой функцией $\Psi_i(\{\mathbf{r}_j\}, \{\sigma_j\})$, отвечающей конфигурации $|\uparrow\downarrow_1, \uparrow\downarrow_2, \uparrow\downarrow_3\rangle$ (${}^3\Sigma_u^+$) и зависящей от координат и проекций спинов всех электронов. В конечном состоянии $|f; 1_{\mathbf{k}\lambda}\rangle$ имеется один фотон (\mathbf{k}, λ), а электронная подсистема описывается волновой функцией $\Psi_f(\{\mathbf{r}_j\}, \{\sigma_j\})$, которая соответствует конфигурации $|\uparrow\downarrow_1, \uparrow\downarrow_2\rangle$ (${}^1\Sigma_g^+$). Вероятность перехода $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ в единицу времени определяется «золотым правилом Ферми»:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left| \langle f; 1_{\mathbf{k}\lambda} | \hat{V}_{int} | i; 0_{\mathbf{k}\lambda} \rangle \right|^2 \times \\ \times \delta(E_i - E_f - \hbar\omega_{\mathbf{k}\lambda}), \quad (3)$$

где E_i и E_f — полные энергии, соответственно, начального и конечного состояний электронной подсистемы, а δ -функция отражает закон сохранения энергии при испускании фотона, $E_i = E_f + \hbar\omega_{\mathbf{k}\lambda}$. Время жизни метастабильного состояния равно

$$\tau = \frac{1}{W_{i \rightarrow f}}. \quad (4)$$

Расчет $W_{i \rightarrow f}$ сводится к вычислению матричных элементов

$$\langle f | \hat{V}_m | i \rangle = \int \Psi_f^*(\{\mathbf{r}_j\}, \{\sigma_j\}) \hat{V}_m(\{\mathbf{r}_j\}, \{\hat{\mathbf{p}}_j\}) \times \\ \times \Psi_i(\{\mathbf{r}_j\}, \{\sigma_j\}) \prod_j d\mathbf{r}_j, \quad (5)$$

где операторы $\hat{V}_m(\{\mathbf{r}_j\}, \{\hat{\mathbf{p}}_j\})$ определяются видом слагаемых в гамильтониане взаимодействия (1). При этом, поскольку разность энергий начального и конечного состояний $E_i - E_f \sim 10$ эВ, длина волны испускаемого фотона

$$\frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi c}{\omega} = \frac{2\pi\hbar c}{E_i - E_f} \sim 100 \text{ нм}$$

много больше размеров молекулы He₂^{*}, и поэтому в формуле (2) можно разложить экспоненту $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ в ряд Тейлора по степеням $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$. Каждый следующий член в этом разложении дает дополнительную малость по α . Учитывая ортогональность электронных волновых функций начального и конечного состояний, оставляя в (1) после разложения $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ по степеням $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ только слагаемые одного порядка по α и принимая во внимание тождество

$$\langle f | \hat{\mathbf{p}}_j | i \rangle = -\frac{im}{\hbar} (E_i - E_f) \langle f | \hat{\mathbf{r}}_j | i \rangle,$$

получим из (3) после вычисления суммы по поляризациям фотона, интегрирования по углам, усреднения по начальным и суммирования по конечным спиновым состояниям:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{1}{9} \frac{c}{a_B} \alpha^8 \Delta E_{if}^5 (\mathbf{r}_{if}^2 + \mathbf{a}_{if}^2). \quad (6)$$

Здесь a_B — боровский радиус, $\Delta E_{if} = E_i - E_f$,

$$\mathbf{r}_{if} = \langle f | \mathbf{r}_j | i \rangle, \\ \mathbf{a}_{if} = \langle f | \frac{Z}{\Delta E_{if}^2} \sum_n \frac{\mathbf{r}_{jn}}{r_{jn}^3} + \frac{1}{\Delta E_{if}^2} \sum_{j' \neq j} \frac{\mathbf{r}_{jj'}}{r_{jj'}^3} | i \rangle, \quad (7)$$

все величины с размерностью энергии и длины выражены в атомных единицах, соответственно, me^4/\hbar^2 и \hbar^2/me^2 .

Численный расчет матричных элементов (7) с использованием волновых функций, найденных методами UHF, MP2, LDA, приводит к значениям вероятности излучательного перехода, соответственно, $W_{i \rightarrow f} = 3.0 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $4.1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $4.3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, что отвечает временам жизни $\tau = 33, 24, 23$ с. Эти значения τ качественно согласуются как с экспериментом, $\tau = 13 \pm 2$ с [5], так и с имеющимися в литературе данными численных расчетов, $\tau \approx 18$ с [6] и $\tau \approx 10$ с [7]. Некоторый разброс теоретических результатов связан, по-видимому, главным образом с различием методов численного решения многоэлектронного уравнения Шредингера. Таким образом, мы подтвердили известные результаты и убедились в надежности нашего подхода к расчету радиационных времен жизни метастабильных гелиевых систем.

5. МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ КЛАСТЕР He_4^*

В разд. 3 было показано, что триплетная молекула He_2^* в возбужденном состоянии обладает свойствами, радикально отличающимися от свойств гелия в обычном основном состоянии. Действительно, молекула He_2^* представляет собой ковалентно связанное образование и запасает очень большую энергию, которую выделяет при делении на атомы гелия. Она имеет достаточно большое радиационное время жизни и термически устойчива. Возникает вопрос: можно ли образовать из триплетных молекул He_2^* ансамбли, причем такие, чтобы перечисленные свойства сохранялись? Другими словами, способна ли молекула He_2^* играть роль кирпичика при формировании метастабильных гелиевых структур (см. Введение)?

В качестве первого шага естественно рассмотреть ансамбль из двух молекул He_2^* . Следующие физические соображения (приведенные впервые в работе [4]) позволяют надеяться на успех. Прежде всего, обратим внимание на пространственное распределение электронной плотности в молекуле He_2^* (см. рис. 2). Три электрона на нижних орбиталях локализованы вблизи ядер, в то время как четвертый (возбужденный) электрон имеет гораздо больший радиус локализации. Поэтому молекула He_2^* аналогична атому с частично заполненными нижними орбиталями и одним «внешним» электроном. Для краткости (и наглядности), следуя [4], далее будем называть He_2^* квазиатомом.

Тогда задача сводится к образованию ансамбля (кластера) He_4^* из двух квазиатомов He_2^* за счет ковалентной связи, осуществляемой двумя возбужденными электронами (см. рис. 4), электронная конфигурация $|\uparrow\downarrow_1, \uparrow\downarrow_2, \uparrow_3, \uparrow_4, \uparrow_5, \uparrow_6\rangle$. При этом есть основания предполагать, что спины внешних связывающих электронов будут выстраиваться параллельно друг другу, так что полный спин кластера He_4^* станет равным $S = 2$ и возникнет «ферромагнитное» состояние (см. рис. 4). Это очень важно для повышения устойчивости и увеличения времени жизни, поскольку принцип Паули будет препятствовать (как и в He_2^*) рекомбинации. Именно так происходит, например, в молекуле кислорода O_2 , когда спины внешних электронов параллельны друг другу (согласно правилу Хунда, расчетам и эксперименту, см. [18]). Наконец, можно ожидать, что квазиатомы He_2^* (кирпичики) сохраняют свои индивидуальные свойства и в ансамбле (кластере) He_4^* , так как орбиты «внешних» и «внутренних» электронов сильно различаются.

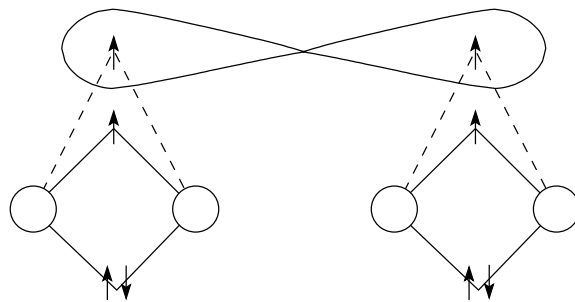


Рис. 4. Схема заполнения электронами орбиталей кластера He_4^* с полным спином $S = 2$

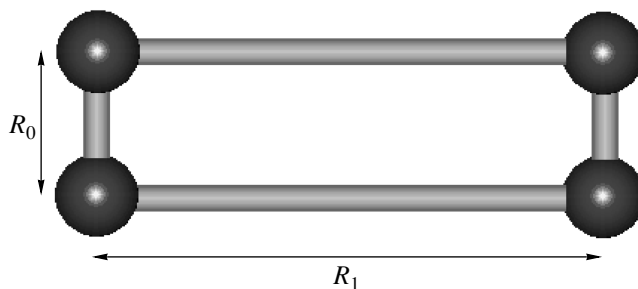


Рис. 5. Метастабильный кластер He_4^* с полным спином $S = 2$, образованный из двух триплетных молекул He_2^* («квазиатомов»); R_0 — расстояние между атомами в квазиатомах He_2^* , R_1 — расстояние между квазиатомами He_2^*

В настоящем разделе приведены результаты расчетов, доказывающие существование кластера He_4^* , свойства которого практически совпадают с изложенными выше. Прежде всего, заметим, что можно ожидать различные геометрические конфигурации атомов гелия в кластере He_4^* , например, в форме одномерной цепочки, прямоугольника (см. рис. 5) и др. С использованием перечисленных в разд. 2 теоретических подходов были проведены многочисленные расчеты полной энергии различных конфигураций системы He_4^* со спином $S = 2$ в зависимости от расстояния между квазиатомами He_2^* . Кроме того, вычислялся спектр колебаний, позволяющий судить об устойчивости той или иной атомной конфигурации.

Большое число изученных конфигураций оказались неустойчивыми, в частности, конфигурация в форме одномерной цепочки. В этом случае было показано, что энергия имеет минимум как функция расстояния между квазиатомами He_2^* . Такая атомная конфигурация не является, однако, метастабильной, поскольку неустойчива относительно поперечных смещений атомов (в спектре колебаний имеются соответствующие мнимые частоты). Иными слова-

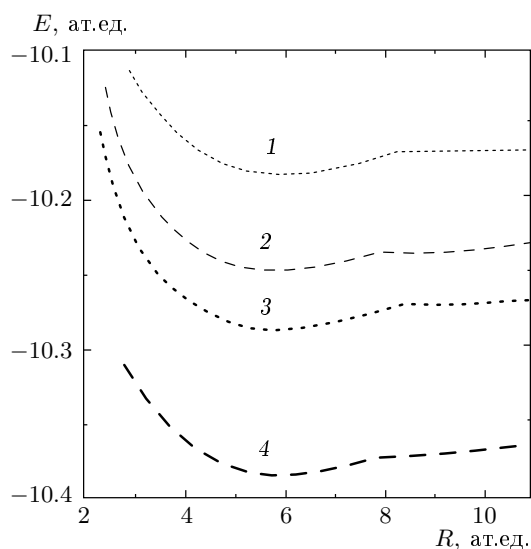


Рис. 6. Зависимость полной энергии E системы He_4^* из четырех атомов гелия с суммарным спином $S = 2$ от расстояния R между квазиатомами He_2^* , см. рис. 5. Расчеты выполнены методами UHF (1), LDA (2), MP2 (3), B3LYP (4)

ми, эта конфигурация представляет собой седловую точку на энергетической поверхности (зависимости полной энергии системы $E(\{\mathbf{R}_i\})$ от координат всех атомов).

Мы нашли единственную метастабильную конфигурацию. В этой конфигурации кластер He_4^* имеет форму прямоугольника, см. рис. 5. Расстояние между атомами гелия в каждом квазиатоме He_2^* составляет $R_0 \approx 2a_B$ и практически не отличается от расстояния между атомами гелия в изолированном квазиатоме He_2^* . Зависимость полной энергии E системы He_4^* от расстояния R между квазиатомами He_2^* изображена на рис. 6.

На рис. 6 видно, что для всех использованных методов расчета величина E имеет минимум при одном и том же расстоянии между квазиатомами $R_1 \approx 6a_B$. Все частоты в спектре колебаний кластера He_4^* действительны (минимальная частота равна 174 см^{-1}). Из этого можно сделать вывод, что изображенная на рис. 5 конфигурация He_4^* отвечает локальному минимуму $E(\{\mathbf{R}_i\})$ и является метастабильной. Высота потенциального барьера, ограничивающего локальный минимум, составляет $U \approx 0.5 \text{ эВ}$ и слабо зависит от метода расчета.

Самосогласованные одноэлектронные волновые функции шести α -орбиталей (спин «вверх») кластера He_4^* изображены на рис. 7а-е. Волновые функции

двух β -орбиталей (спин «вниз») визуально практически не отличаются от соответствующих волновых функций α -орбиталей (рис. 7а, б). В согласии с изложенной выше физической картиной рис. 7 наглядно демонстрирует, что шесть «нижних» электронов (четыре α -орбитали и две β -орбитали) локализованы на квазиатомах, в то время как два «верхних» электрона делокализованы между квазиатомами и осуществляют ковалентную связь между ними.

Анализ показывает, что состояние кластера He_4^* с набором самосогласованных одноэлектронных волновых функций, изображенных на рис. 7 (назовем его состоянием $|A\rangle$), не является единственным собственным состоянием системы He_4^* с суммарным спином $S = 2$. Указанием на это служит, в частности, излом на кривых $E(R)$ при $\tilde{R} \approx 8.5a_B$ (см. рис. 6). Наличие такого излома $E(R)$ свидетельствует о том, что при увеличении R система переходит из состояния $|A\rangle$ в некоторое состояние $|B\rangle$ с другой симметрией многоэлектронной волновой функции. Это связано с тем, что энергия $E_A(R)$ состояния $|A\rangle$ меньше энергии $E_B(R)$ состояния $|B\rangle$ при $R < \tilde{R}$, тогда как $E_B(R) < E_A(R)$ при $R > \tilde{R}$.

Можно показать, что кластер He_4^* в состоянии $|A\rangle$ образуется из квазиатомов He_2^* (${}^3\Sigma_u^+$) и He_2^* (${}^3\Pi_g$), см. разд. 3, тогда как в состоянии $|B\rangle$ — из двух квазиатомов He_2^* (${}^3\Sigma_u^+$). Точнее говоря, в состоянии $|A\rangle$ волновая функция шестой α -орбитали представляет собой симметричную суперпозицию атомных $2p_z$ -функций (ось z перпендикулярна плоскости кластера), см. рис. 7е, или, по-другому, — симметричную суперпозицию молекулярных $2p\pi_u$ -функций; она равна нулю в плоскости кластера ($z = 0$) и имеет разные знаки при $z > 0$ и $z < 0$. В состоянии $|B\rangle$ волновая функция шестой α -орбитали является антисимметричной суперпозицией молекулярных $2s\sigma_g$ -функций (волновые функции остальных орбиталей практически одинаковы в состояниях $|A\rangle$ и $|B\rangle$).

Чтобы проверить изложенную концепцию, была вычислена энергия системы в состояниях $|A\rangle$ и $|B\rangle$. На рис. 8 приведены зависимости E_A и E_B от R , рассчитанные методом MP2. Вид кривых $E_A(R)$ и $E_B(R)$ и их пересечение при $R = \tilde{R}$ позволяют понять причину наличия излома на кривой $E(R)$, см. рис. 6. Другой принципиальный результат, вытекающий из вида зависимостей $E_{A,B}(R)$, состоит в том, что наиболее глубокий локальный минимум (и, следовательно, наибольшая устойчивость) кластера He_4^* реализуется в состоянии $|A\rangle$. Следует отметить, что глубина минимума в состоянии $|B\rangle$ очень мала и находится в пределах точности расчетов. Таким

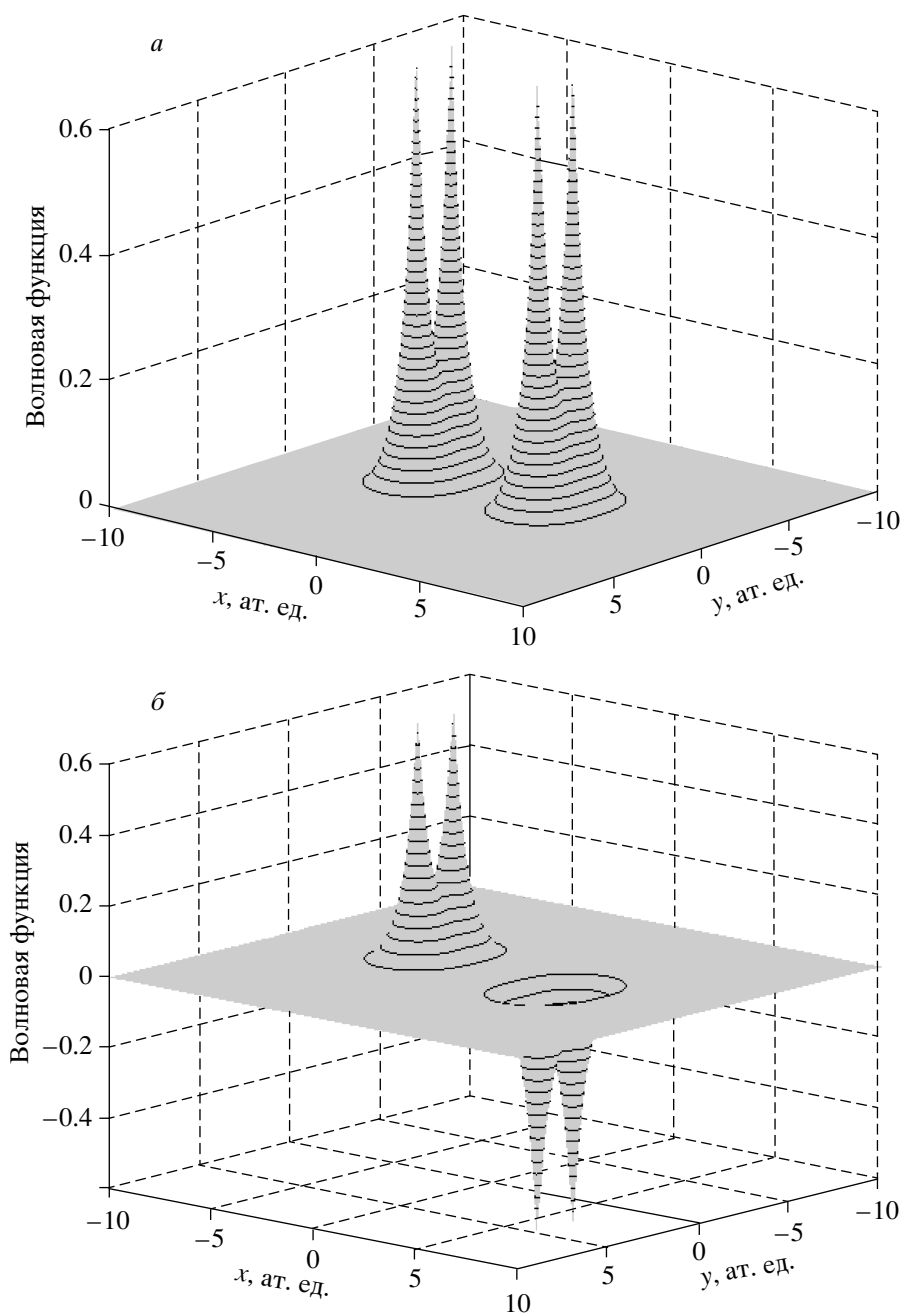


Рис. 7. Самосогласованные одноэлектронные волновые функции шести нижних α -орбиталей метастабильного кластера He_4^* с полным спином $S = 2$ (состояние $|A\rangle$), см. рис. 4, 5. Атомы гелия расположены в точках с координатами $(\pm 3a_B, \pm a_B, 0)$. $z = 0$ ($a-d$), $0.25a_B$ (e), см. текст. Волновые функции двух β -орбиталей визуально практически не отличаются от волновых функций двух соответствующих нижних α -орбиталей ($a, б$)

образом, кластер He_4^* необходимо формировать из квазиатомов He_2^* в состояниях $^3\Sigma_u^+$ и $^3\Pi_g$.

Оценим запасаемую в кластере He_4^* энергию. Конечным продуктом распада метастабильного кластера He_4^* являются четыре атома He в синглетных состояниях $1s^2$. Разность $E_{acc} = E(\text{He}_4^*) - 4E(\text{He})$

представляет собой энергию, запасенную в метастабильном состоянии. Эта энергия может выделяться в виде энергии фотонов, испускаемых при последовательном перевороте спинов двух электронов и переходе этих электронов с возбужденных α -орбиталей на нижние β -орбитали, а также в виде кинетической

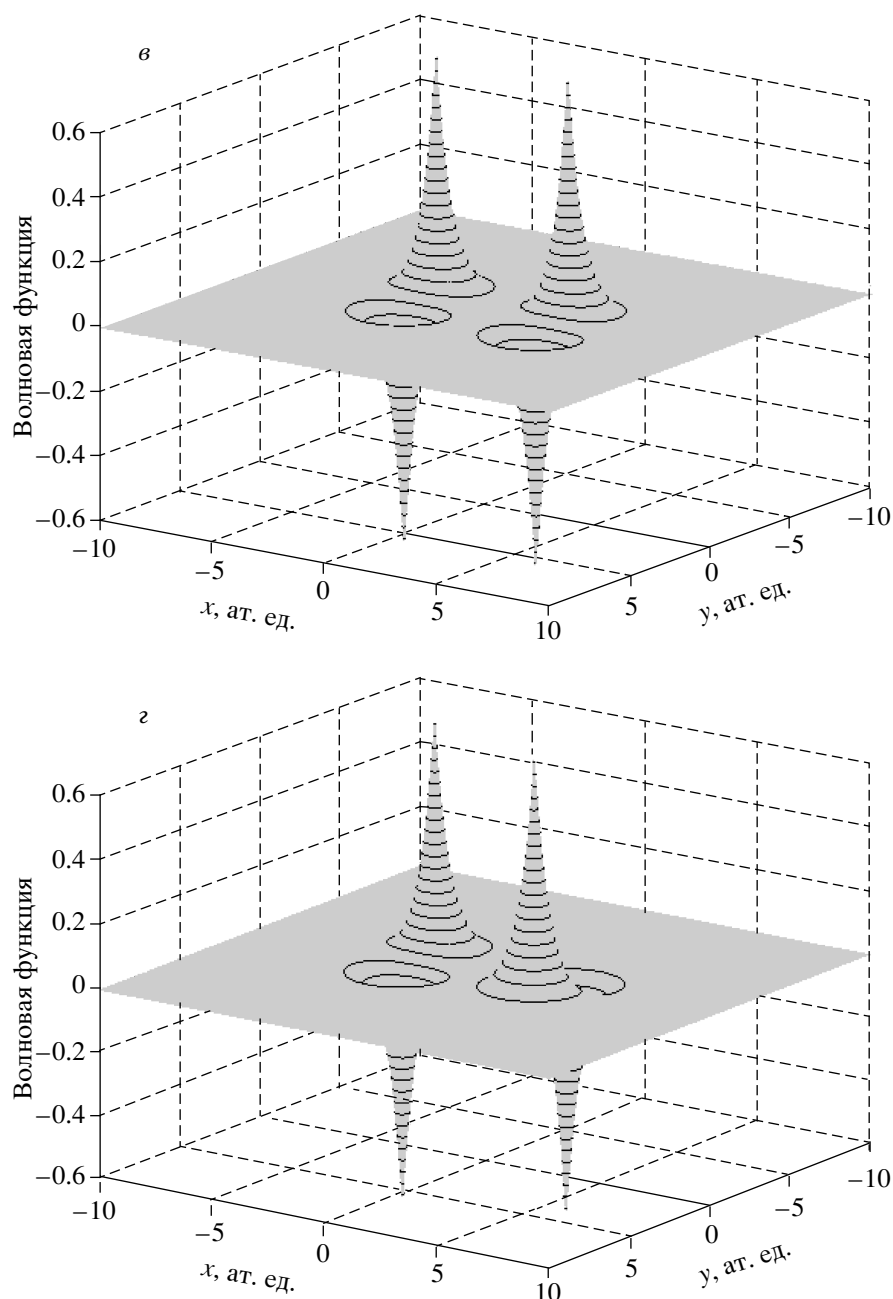


Рис. 7. (продолжение)

энергии атомов гелия (при изменении полного спина с $S = 2$ на $S = 1$ и далее на $S = 0$ система из четырех атомов гелия оказывается в состояниях, которые не отвечают локальному минимуму полной энергии как функции координат атомов, т. е. не являются метастабильными и поэтому распадаются на отдельные атомы). Наши расчеты дают для запасаемой в кластере He_4^* энергии значение $E_{acc} = 33\text{--}36$ эВ,

что примерно в два раза больше величины энергии $E_{acc} = E(\text{He}_2^*) - 2E(\text{He}) \approx 18$ эВ, запасаемой в триплетной молекуле He_2^* . Таким образом, удельная (в расчете на один атом гелия) величина запасаемой энергии $E_{acc} \approx 9$ эВ/атом практически одинакова в He_2^* и He_4^* . Это связано с тем, что взаимодействие между квазиатомами He_2^* в кластере He_4^* значительно слабее, чем взаимодействие между дву-

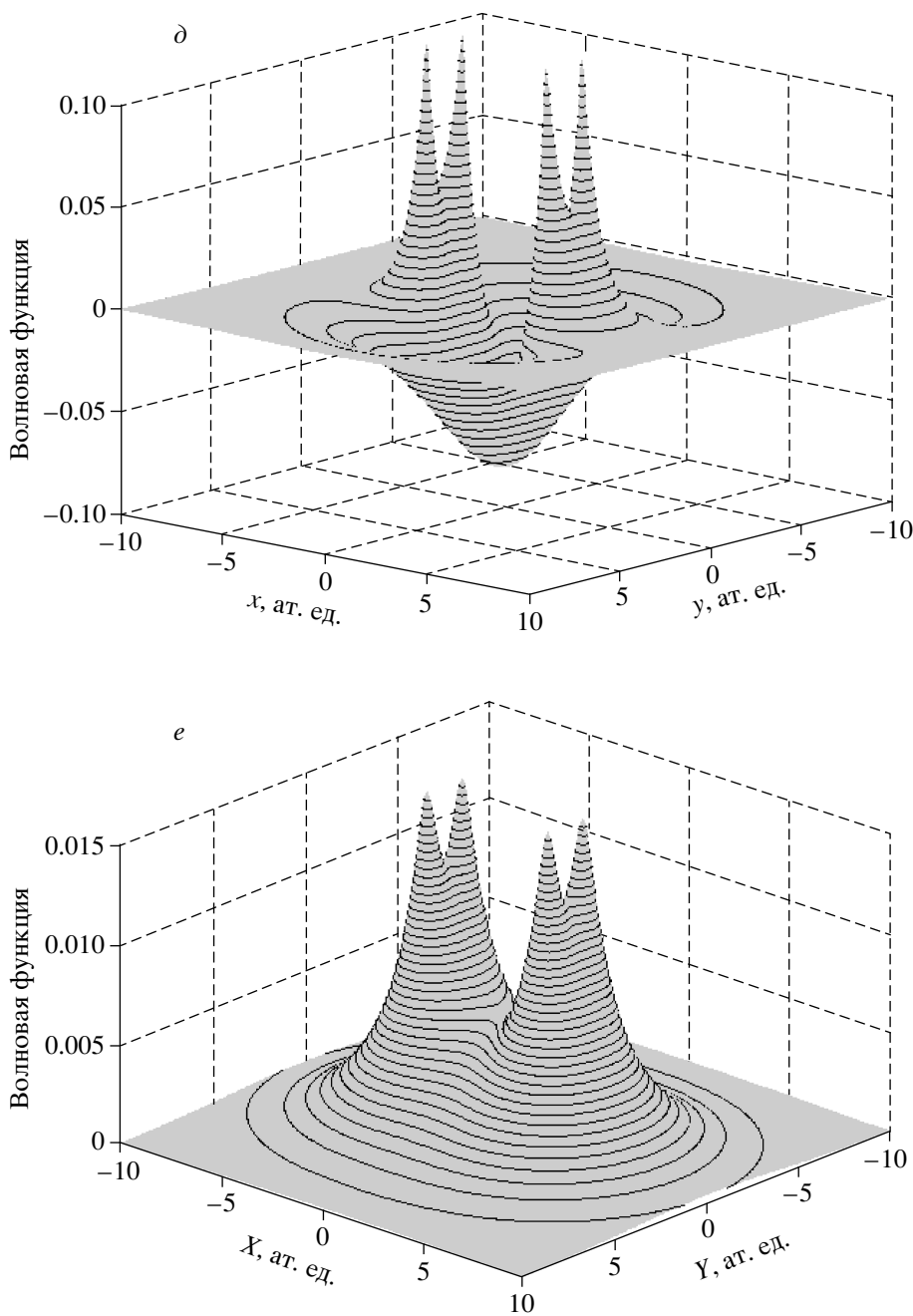


Рис. 7. (продолжение)

мя атомами He в квазиатоме He_2^* (что проявляется и в сильном различии соответствующих длин связей, см. рис. 5).

6. ВРЕМЯ ЖИЗНИ КЛАСТЕРА He_4^*

Найдем время жизни кластера He_4^* . Насколько нам известно, ранее этот вопрос в литературе не рас-

сматривался. Метастабильный кластер He_4^* с $S = 2$ может перейти в конечное состояние системы из четырех атомов гелия с $S = 0$, испуская фотоны. Этот переход происходит через промежуточное состояние со спином $S = 1$, в котором пять электронов занимают α -орбитали, а три электрона — β -орбитали (электронная конфигурация $\uparrow\downarrow_1, \uparrow\downarrow_2, \uparrow\downarrow_3, \uparrow_4, \uparrow_5$). Такой переход происходит при перевороте спина од-

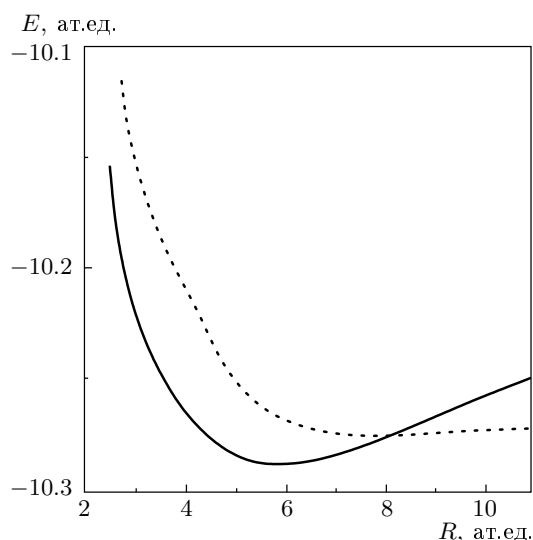


Рис. 8. Зависимость энергий E_A (сплошная линия) и E_B (пунктирная) двух собственных состояний системы He_4^* с суммарным спином $S = 2$ от расстояния R между квазиатомами He_2^* , см. текст. Расчет методом MP2

ного из возбужденных электронов. Поскольку для изображенной на рис. 5 конфигурации четырех атомов гелия промежуточное состояние не имеет локального минимума, оно очень быстро распадается. Таким образом, время жизни τ кластера He_4^* фактически определяется временем его перехода в состояние с $S = 1$.

Для расчета τ мы использовали формулы (6), (7), в которых начальное состояние представляет собой состояние $|A\rangle$ (см. разд. 5), а роль конечного состояния $|f\rangle$ играет состояние с $S = 1$. Существуют несколько возможных промежуточных состояний со спином $S = 1$. Здесь для иллюстрации мы рассмотрим два из них, состояния $|I\rangle$ и $|II\rangle$. Состояние $|I\rangle$ имеет наименьшую из возможных при $S = 1$ энергию. Оно получается при переходе возбужденного электрона с атомной p_z -орбитали, поэтому в $|I\rangle$ у всех орбиталей отсутствует p_z -компонента (при этом самосогласованные одноэлектронные волновые функции имеют такой же вид, как и волновые функции нижних пяти α -орбиталей кластера He_4^* , см. рис. 7). В силу этого матричные элементы \mathbf{r}_{if} и \mathbf{a}_{if} в формуле (7) равны нулю. Поэтому вероятность $W_{i \rightarrow f}$ перехода электрона в состояние $|I\rangle$ обращается в нуль из-за различной симметрии волновых функций начального и конечного состояний.

В промежуточном состоянии $|II\rangle$ одна из орбиталей имеет p_z -компоненту. Энергия этого состояния

больше энергии состояния $|I\rangle$. Мы рассчитали многоэлектронную волновую функцию состояния $|II\rangle$ и показали, что самосогласованные одноэлектронные волновые функции нижних четырех α -орбиталей и трех β -орбиталей имеют такой же вид, как и волновые функции соответствующих орбиталей кластера He_4^* (см. рис. 7), тогда как волновая функция пятой α -орбитали представляет собой суперпозицию атомных $2p_z$ -функций, как для шестой α -орбитали кластера He_4^* .

Как и в случае триплетной молекулы He_2^* , мы вычислили матричные элементы \mathbf{r}_{if} и \mathbf{a}_{if} , см. (7), используя волновые функции, найденные различными методами. Для вероятности излучательного перехода мы получили $W_{i \rightarrow f} = 4.7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $6.9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $1.05 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при использовании методов UHF, MP2, LDA соответственно, что отвечает временам жизни $\tau = 213, 144, 95 \text{ с}$. Хотя результаты, полученные различными методами, довольно сильно различаются, можно сделать вывод, что радиационное время жизни $\tau = 100\text{--}200 \text{ с}$ метастабильного спин-поляризованного кластера He_4^* примерно на порядок больше времени жизни $\tau \approx 20 \text{ с}$ триплетной молекулы He_2^* . Возможная причина увеличения времени жизни связана с появлением нового типа симметрии (подобно трансляционной симметрии в больших системах).

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученный в настоящей работе кластер гелия He_4^* является простейшим ансамблем, состоящим из двух квазиатомов He_2^* (${}^3\Sigma_u^+$) и He_2^* (${}^3\Pi_g$). Нами также получены предварительные результаты, свидетельствующие о возможности существования больших ансамблей $(\text{He}_2^*)_N$ вплоть до $N = 8$. Удельная величина запасаемой в таких ансамблях энергии $E_{acc} \approx 9 \text{ эВ/атом}$ такая же, как в кластере He_4^* .

На примере He_2^* и He_4^* мы показали, что радиационное время жизни τ метастабильного состояния возрастает при увеличении числа атомов в системе. Поэтому есть основания надеяться, что ансамбли $(\text{He}_2^*)_N$ с $N > 2$ окажутся еще более долгоживущими. Кроме того, наши расчеты свидетельствуют о том, что заряженный кластер $(\text{He}_4^*)^+$ также является метастабильным. Это делает возможной экспериментальную регистрацию метастабильных кластеров гелия стандартными методами масс-спектроскопии [19, 20].

Заметим, что имеется определенная аналогия между ансамблями $(\text{He}_2^*)_N$ и так называемыми

ридберговскими системами, детально изученными на примере щелочных металлов в работе [21]. Однако принципиальное отличие состоит в том, что щелочные металлы конденсируются в обычных условиях и формируют кластеры 1-го типа. Напротив, спин-поляризованные кластеры гелия (кластеры 2-го типа) формируются только в возбужденных состояниях из блоков (квазиатомов); они не имеют глобального минимума энергии как функции координат атомов и запасают большую энергию.

Работа выполнена при поддержке фонда CRDF, проект «Фундаментальные свойства материи в экстремальных условиях».

ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
2. T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Hohne et al., *Nature* **413**, 716 (2001).
3. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon et al., *Nature* **350**, 600 (1991).
4. В. Ф. Елесин, Н. Н. Дегтяренко, Л. А. Опенов, *Инж. физика* № 3, 2 (2002).
5. D. N. McKinsey, C. R. Brome, J. S. Butterworth et al., *Phys. Rev. A* **59**, 200 (1999).
6. C. F. Chabalowski, J. O. Jensen, D. R. Yarkony, and B. H. Lengsfeld III, *J. Chem. Phys.* **90**, 2504 (1989).
7. А. В. Коновалов, Г. В. Шляпников, *ЖЭТФ* **100**, 521 (1991).
8. S. Sokolova, A. Lüchow, and J. V. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 229 (2000).
9. С. Фудзинага, *Метод молекулярных орбиталей*, Мир, Москва (1983).
10. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
11. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
12. O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
13. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
14. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
15. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
16. G. D. Fletcher, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, *Adv. Chem. Phys.* **110**, 267 (1999).
17. C. W. H. Drake, *Phys. Rev. A* **3**, 908 (1971).
18. C. A. Coulson, *Valence*, Oxford Univ. Press, Oxford (1961).
19. H. Buchenau, J. P. Toennies, and J. A. Northby, *J. Chem. Phys.* **95**, 8134 (1991).
20. B. von Issendorff, H. Haberland, R. Fröchtenicht, and J. P. Toennies, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 23 (1995).
21. Э. А. Манькин, М. И. Ожован, П. П. Полуэктов, *Хим. физика* **18**, 88 (1999).