

КОНДЕНСАТ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В МАГНИИ

*А. В. Попов**

*Алтайский государственный университет
656099, Барнаул, Россия*

Поступила в редакцию 13 октября 2004 г.

Представлены результаты теоретического исследования конденсата возбужденных состояний в магнии. Возбуждения описаны в рамках метода Хартри – Фока с учетом ширины энергетических уровней. Показано, что в оптическом диапазоне энергий возбуждения атомов создаются условия для возникновения конденсированных возбужденных состояний. В системе Mg_2 такие условия создаются при любых, даже сколь угодно малых, полях возбуждений в оптическом диапазоне энергий. При этом чем слабее внешнее поле, тем больше время жизни и меньше потенциальная яма для конденсата возбуждений. Наиболее стабильные возбуждения в Mg_2 обнаружены при расстояниях между атомами порядка 9 боровских радиусов.

PACS: 42.50.-p, 36.40.-c

1. ВВЕДЕНИЕ

Впервые о конденсате возбужденных состояний (КВС) упоминалось в работе [1]. Общая теория конденсированного возбужденного состояния в атомах, молекулах, примесных центрах твердых тел изложена в работе [2]. В обзоре [3] приведены экспериментальные и теоретические результаты по конденсированным состояниям в системе возбужденных атомов цезия. Существование изолированной области метастабильной неидеальной плазмы [4] не является исключительным свойством одного лишь цезия [5]. В работе [6] отмечено, что атомы щелочных металлов при энергиях возбуждения, близких к энергии ионизации, достигают размеров 10^{-6} – 10^{-5} см и могут образовывать метастабильный конденсат при плотности атомов $\sim 10^{17}$ – 10^{18} см $^{-3}$. В работе [7] упоминается о кластерах КВС углеводородов и о водородных слоях КВС на поверхности. Возможно, что КВС образуется и естественным образом. Например, шаровая молния может быть описана как КВС [8].

Наиболее важными, на наш взгляд, являются эксперименты по возбужденному цезию (см. [3, 5–7, 9] и литературу к ним). Первостепенного внимания заслуживают эксперименты шведских исследователей с термоэмиссионным преобразователем тепловой энергии в электрическую,

представляющим собой цезиевый диод, эмиттер и коллектор которого поддерживались при разных температурах. Пары цезия подавались через сетчатый коллектор в межэлектродный зазор, а затем конденсировались на стенках вакуумного колпака, в который был помещен термоэмиссионный преобразователь. Главным свидетельством появления КВС послужил необычный вид вольт-амперных характеристик термоэмиссионного преобразователя при динамической подаче паров цезия в межэлектродный зазор, а именно, уменьшение работы выхода коллектора до величины, меньшей 0.7 эВ, и значительное увеличение выходного напряжения. Проведенный масс-спектроскопический анализ показал наличие в межэлектродном зазоре кластеров, содержащих до 1000 атомов. Российские исследователи [6] провели эксперименты, подобные описанным выше, при использовании более совершенной аппаратуры и методик. Однако полностью воспроизвести характеристики КВС не удалось. Так, при смене равновесного режима подачи паров цезия на динамический работа выхода коллектора уменьшилась лишь до 1 эВ. Оценки позволили утверждать, что образующиеся в КВС кластеры содержат порядка 100 атомов со временем распада КВС, в 10–100 раз большим времени распада бескластерной плазмы.

*E-mail: andrey_popov@barnaul.ru

В целом же нельзя не согласиться с заключени-

ем обзора [3] о том, что идея конденсации возбуждений, несмотря на свою простоту, пока что недостаточно эксплуатируется как теоретиками, так и экспериментаторами, и за последние годы рассматривалась весьма ограниченно.

В настоящей работе представлены результаты теоретического исследования КВС магния. Возбуждения описаны в рамках метода Хартри–Фока с учетом ширины атомных уровней. Идея учитывать ширину атомных уровней впервые использовалась в работе [10] при вычислении возбужденных водородных волновых функций. Мы применили эту идею для вычисления волновых функций возбужденных состояний многоэлектронных атомов [11]. В качестве базисного метода использовали метод Хартри–Фока. Из всех методов одноэлектронный метод Хартри–Фока является, на наш взгляд, наиболее последовательным. В нем четко сформулированы все приближения и, по крайней мере в принципе, ясно, что надо сделать, чтобы выйти за рамки этого приближения и получать все более и более точные результаты. И главное, именно этот метод позволяет вполне удовлетворительно описывать как основное состояние, так и возбуждения в простейших многоэлектронных системах.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Рассмотрим сначала стандартное решение спектральной задачи основного состояния многоэлектронного атома в приближении Хартри–Фока:

$$F\psi = E\psi. \quad (1)$$

Аппроксимация центрального поля позволяет разделить радиальные и угловые переменные, а собственные функции оператора Фока F искать в виде произведения радиальной функции $R(r)$ на угловую $Y(\theta, \varphi)$:

$$\psi = R(r)Y(\theta, \varphi), \quad (2)$$

причем

$$-\Delta Y = l(l+1)Y, \quad -i\frac{\partial Y}{\partial \varphi} = mY. \quad (3)$$

Здесь Δ — сферический оператор Лапласа. Если потребовать, чтобы решения уравнений (3) были регулярны на сфере при $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, непрерывны при $\theta = 0$, $\theta = \pi$ и удовлетворяли условию $Y(\theta, \varphi + 2\pi) = Y(\theta, \varphi)$, то мы приходим к проблеме собственных значений, допускающей решения уравнений (3) только при целых значениях $l = 0, 1, 2, \dots$ и $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$.

Перейдем к рассмотрению возбужденных состояний атома, находящегося в равновесном поле. Прочие частицы, окружающие интересующий нас атом, включим в понятие термостата. Такие возбуждения способны спонтанно распадаться за конечное время τ и согласно соотношению неопределенности обладают конечной шириной $\Gamma \sim \hbar/\tau$ энергетического уровня, характеризующего квазистационарную систему. Волновая функция, описывающая эту систему, должна содержать такой экспоненциальный множитель, чтобы все вероятности, определяющиеся квадратом модуля волновой функции, затухали по закону $\exp(-\Gamma t/\hbar)$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp \left\{ -i \left(E - \frac{i\Gamma}{2} \right) \frac{t}{\hbar} \right\}. \quad (4)$$

Будем считать, что для описания возбуждений аппроксимация центрального поля оправдана в той же степени, в какой она оправдана для описания незаполненных оболочек основного состояния. Тогда функцию $\psi(\mathbf{r})$, стоящую в правой части равенства (4), удобно искать в виде (2). Более того, пусть угловая функция $Y(\theta, \varphi)$ удовлетворяет тем же уравнениям (3), но регулярна только по φ . Произвольное поведение этой функции на сфере по переменной θ снимает ограничение на целочисленные значения параметра l . Будем считать его в общем случае комплексным: $L = l + x + iy$, где l , как и прежде, принимает целочисленные значения, при этом область изменения комплексной добавки $x + iy$ может быть ограничена: $|x| < 0.5$ и $|y| < 0.5$. Таким образом, задача отыскания спектра орбитальных возбуждений атома может быть сведена к проблеме собственных значений стационарного уравнения Шредингера:

$$\left(F + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{u + iv}{r^2} \right) \psi = \varepsilon \psi. \quad (5)$$

Здесь F — оператор Фока, $u = x(x + 2l + 1) - y^2$, $v = y(2x + 2l + 1)$. Заметим, что при $y \neq 0$ задача (5) является существенно неэрмитовой с комплексными значениями энергий $\varepsilon = E - i\Gamma/2$. Перебирая все возможные значения $|x| < 0.5$ и $|y| < 0.5$ в процессе поиска самосогласованных решений уравнений (5), можно проследить по минимуму полной энергии возбужденного атома за его спектральными характеристиками.

В дальнейшем будем пользоваться атомной системой единиц. Для перехода к этой системе единиц достаточно считать, что во всех используемых здесь соотношениях постоянная Планка $\hbar = 1$, квадрат заряда электрона $e^2 = 2$, масса электрона $m = 1/2$.

Тогда энергия будет измеряться в ридбергах, а расстояние — в боровских радиусах.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Задачу (5) мы решали методом Рутана в базе гауссовых функций. В качестве объекта исследования первоначально был выбран бериллий — один из простейших элементов периодической системы Менделеева. Как и следовало ожидать, в рентгеновском диапазоне энергий возбуждения КВС в бериллии не образуется [11]. Обнаружено, что при возбуждении атомов в оптическом диапазоне энергий создаются условия для возникновения КВС. Однако поля, переводящие основное состояние атомов в систему возбужденных состояний, при распаде которой может образоваться КВС, сравнимы с полями в самом атоме. Для проверки предположения о том, что могут быть созданы условия для возникновения КВС и в более слабых внешних полях, мы поместили интересующий нас атом в поле другого атома бериллия. Вычисления показали, что в Be_2 образуются короткоживущие возбуждения с интенсивными переходами электронов в состояния $2p$ -симметрии. При этом система Be_2 становится наиболее стабильной при расстояниях между атомами порядка четырех боровских радиусов. Полученные нами данные позволяют предполагать, что если интересующий нас атом бериллия поместить в поле двух, трех или большего числа атомов бериллия, может образоваться КВС, еще более стабильный по энергии и более продолжительный по времени жизни. Совокупность двух или трех атомов, конечно же, не есть конденсат. Здесь и далее под КВС мы понимаем такую систему атомов, молекул или примесных центров в различных средах, в которой благодаря взаимодействию между возбужденными электронами возможно образование новой фазы. Такая фаза КВС может быть получена и как продукт распада сильно кулоновски-связанной низкотемпературной плазмы.

На примере бериллия мы убедились в том, что включение в рассмотрение всех возможных орбиталей, в том числе и с затуханием, позволяет описать результат взаимодействия возбужденных электронов с полями. И здесь не важно, какими полями вызвано то или иное возбуждение. В частности, такими могут быть поля, созданные системой возбужденных атомов или молекул, окружающего рассматриваемый центр возбуждения. Важно то, что удалось обнаружить (наряду с основным) состояния с локальными минимумами полной энергии, продолжительные по времени распада.

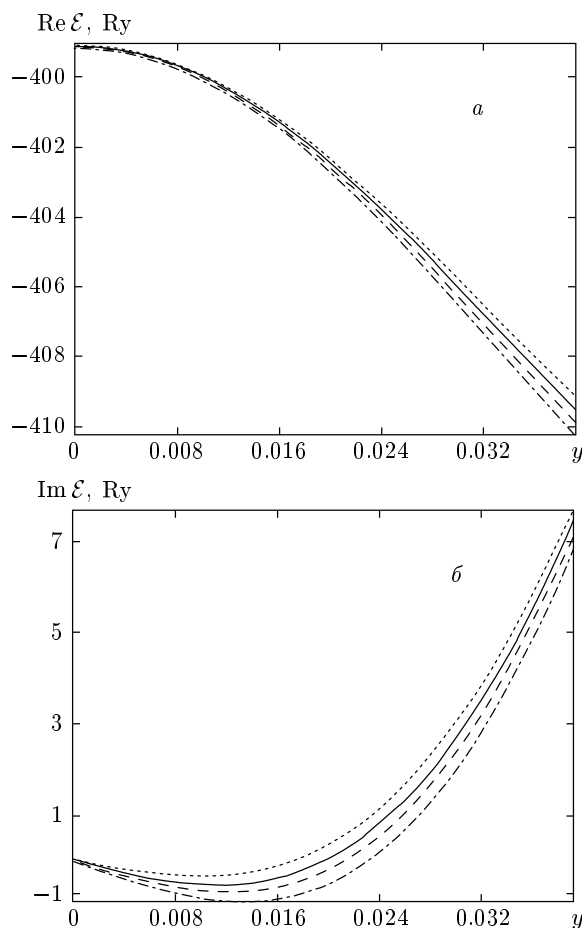


Рис. 1. Графики зависимостей действительной (а) и мнимой (б) частей полной энергии атома магния от параметра y при $x = 0, 0.001, 0.002, 0.003$. Чем ниже расположена кривая, тем большему значению параметра x она соответствует

Еще перспективнее, на наш взгляд, работать с более тяжелыми элементами. Для проверки предположения о том, что чем тяжелее димер, тем больше время жизни его возбуждения, мы выбрали магний — элемент из той же второй группы периодической системы Менделеева. Расчеты выполнили в рамках описанной выше схемы. Задачу (5) решали численно в базе функций гауссова типа, используя двенадцать функций в разложении по $l = 0$, восемь функций в разложении по $l = 1$. Оценки показали, что базис такой длины вполне пригоден при решении уравнений (5) методом Рутана для атома магния, если $|x| < 0.03$ и $|y| < 0.03$, так как увеличение длины этого базиса не меняет требуемой точности всех значений, приведенных ниже для обсуждения.

Результаты вычислений полной энергии возбужденного атома магния как функции параметра y при

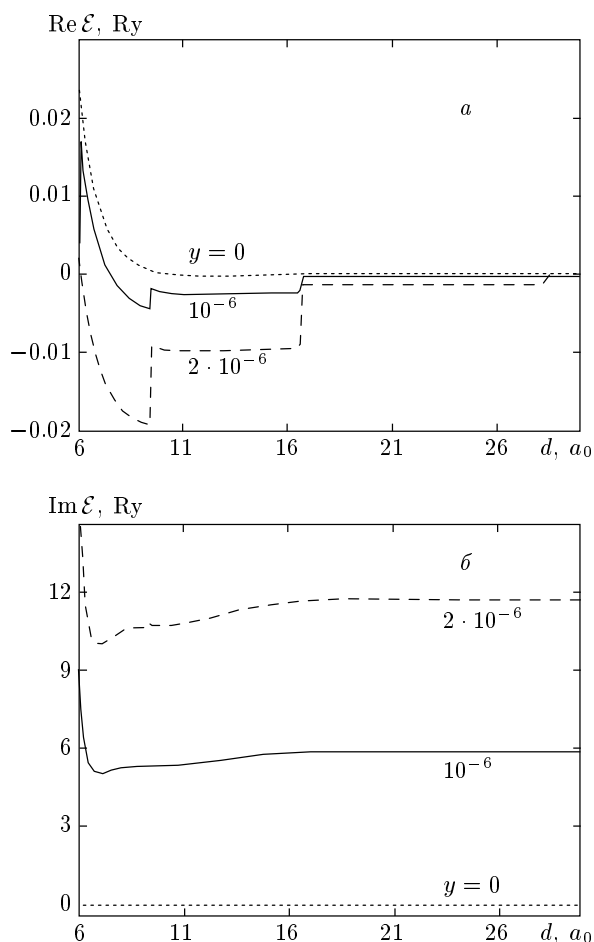


Рис. 2. Графики зависимостей действительной (а) и мнимой (б) частей полной энергии электронов двух атомов магния от расстояния d между ними при трех значениях параметра y и $x = 0$ в оптическом диапазоне энергий возбуждения. Единица измерения d — боровский радиус a_0

$x = 0, 0.001, 0.002, 0.003$ приведены на рис. 1. Действительная часть полной энергии $\text{Re } \mathcal{E}$, приведенная на рис. 1а, монотонно убывает с ростом x и y . Это указывает на существование энергетически более выгодных возбужденных состояний относительно основного. Однако время жизни таких состояний, оцененное из соотношения неопределенностей по значениям $\text{Im } \mathcal{E}$ — мнимой части полной энергии, — всюду конечно за исключением тех состояний, для которых $\text{Im } \mathcal{E} = 0$. Наличие на графиках зависимостей $\text{Im } \mathcal{E}$ от параметра y (рис. 1б) точек, в которых $\text{Im } \mathcal{E} = 0$, указывает на принципиально возможное существование долгоживущих возбуждений в магнии. Значение $\text{Im } \mathcal{E} = 0$, ближайшее к основному, достигается при $x = 0$ и $y = 0.017$. Однако

оказать столь мощное воздействие на атом, соответствующее значению $y = 0.017$, в оптическом диапазоне энергий весьма затруднительно. Тем не менее получить долгоживущее возбуждение можно, если, например, поместить такой атом в поле, созданное другим атомом. Для проверки этого предположения мы вычислили полную энергию двух атомов магния как функцию расстояния между ними при небольших значениях параметра y . Результаты расчетов, представленные на рис. 2а, показывают, что $\text{Re } \mathcal{E}$ — действительная часть полной энергии электронов двух атомов — в возбужденном состоянии всюду меньше полной энергии основного состояния при $y = 0$. Более того, $\text{Re } \mathcal{E}$ тем ниже, чем больше значение y , однако время жизни таких возбуждений сокращается с ростом y . Например, при $y = 10^{-6}$ оно порядка 80 фс, а при $y = 2 \cdot 10^{-6}$ почти что в два раза меньше. Заметим, что эти времена жизни, оцененные из соотношения неопределенностей по мнимой части полной энергии, практически не меняются с увеличением расстояния между атомами вплоть до 7 боровских радиусов для каждого фиксированного значения y (см. рис. 2б), в отличие от скачкообразного поведения $\text{Re } \mathcal{E}$ как функции расстояния (рис. 2а).

Это скачкообразное поведение действительной части полной энергии двух атомов магния как функции расстояния между ними мы связываем с перестройкой электронной структуры, изображенной на рис. 3. Скачкообразное изменение спектра основных состояний $1s$ -симметрии (рис. 3а) существенно меньше скачкообразных изменений спектров состояний $2s$ -симметрии (рис. 3б) и $2p$ -симметрии (рис. 3в). Мы полагаем, что с увеличением расстояния изменение типа связи в состояниях $2p$ -симметрии привело к скачкообразному изменению спектра и в уровнях с более низкими энергиями. Состояния с более высокими энергиями $3s$ -симметрии (рис. 3г) и $4s$ -симметрии (рис. 3д) не испытывают скачков, хотя абсолютные изменения в спектре этих состояний самые большие.

По величине Γ_n — мнимой части энергии электронов в s -состояниях — как функции расстояния между атомами магния, приведенной на рис. 4 при $x = 0$ и $y = 2 \cdot 10^{-6}$, можно оценить время жизни электронов в этих состояниях, опираясь на соотношение неопределенностей. Возбуждения электронов в состояниях $3s$ -I, принадлежащих первому атому, и $3s$ -II, принадлежащих второму атому, распадаются практически за одинаковое время порядка 500 фс. Возбуждения электронов в состоянии $4s$ оказываются долгоживущими при больших расстояниях между атомами. При меньших расстояниях, начиная с

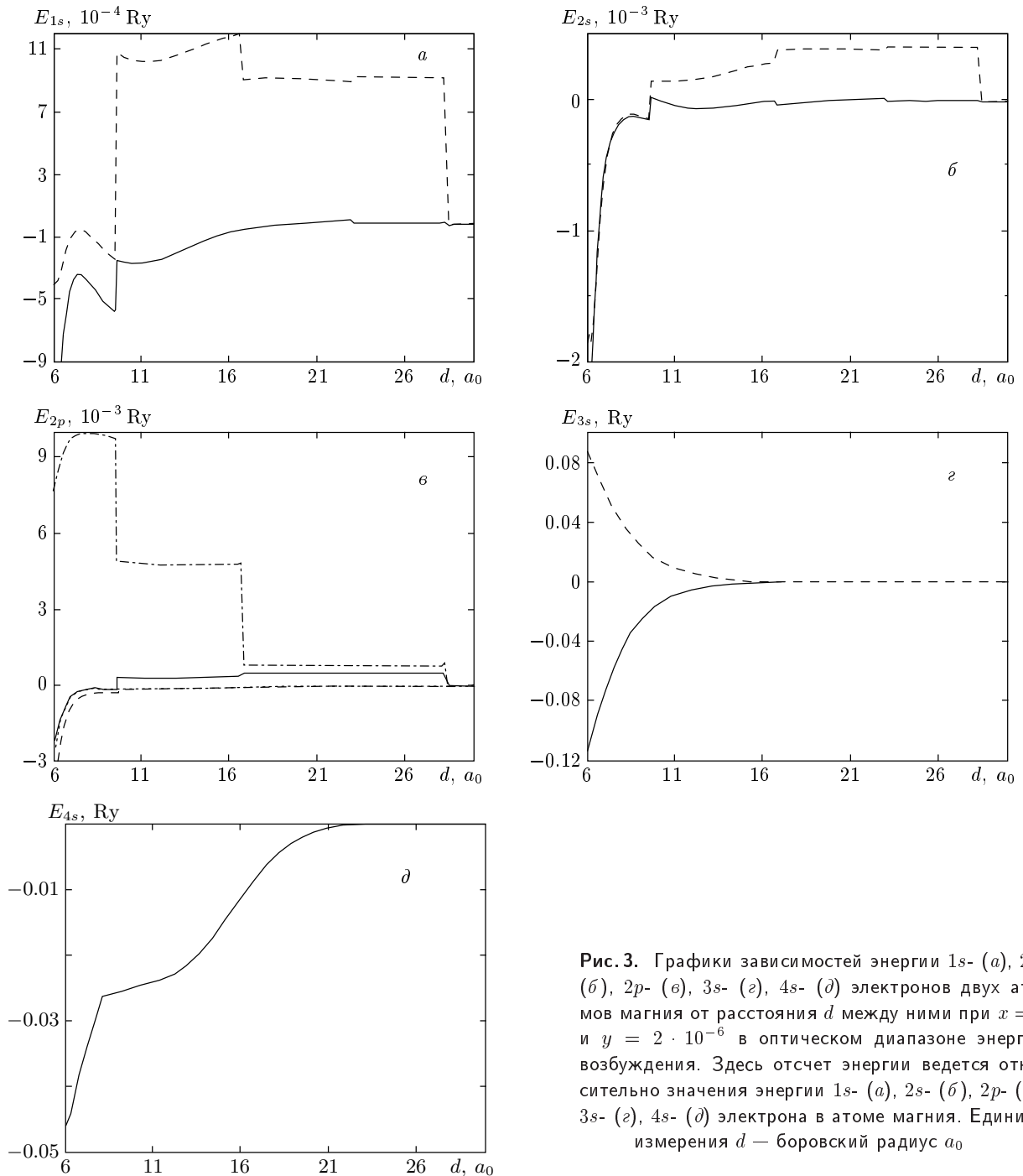


Рис. 3. Графики зависимостей энергии 1s- (а), 2s- (б), 2p- (в), 3s- (г), 4s- (д) электронов двух атомов магния от расстояния d между ними при $x = 0$ и $y = 2 \cdot 10^{-6}$ в оптическом диапазоне энергий возбуждения. Здесь отсчет энергии ведется относительно значения энергии 1s- (а), 2s- (б), 2p- (в), 3s- (г), 4s- (д) электрона в атоме магния. Единица измерения d — боровский радиус a_0

23 боровских радиусов, время жизни этих возбуждений резко уменьшается до величин порядка 200 фс, затем достигает своего минимума порядка 60 фс при сближении атомов на расстояние 8 боровских радиусов с последующим резким возрастанием до 500 фс.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен метод расчета спектральных характеристик и времени распада возбужденных состояний. Анализ результатов расчета позволяет утверждать, что в оптическом

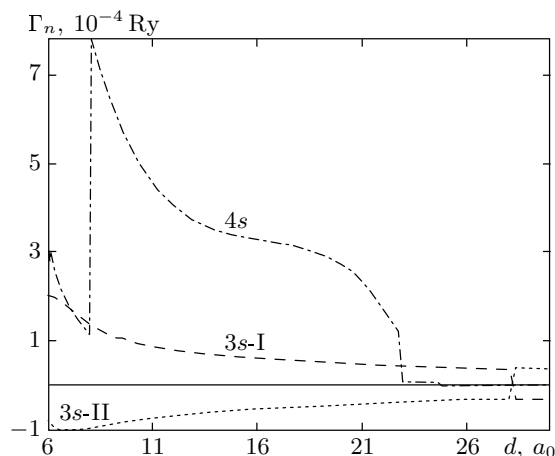


Рис. 4. График зависимостей мнимой части энергии s -электронов двух атомов магния от расстояния d между ними при $x = 0$ и $y = 2 \cdot 10^{-6}$ в оптическом диапазоне энергий возбуждения. Единица измерения d — боровский радиус a_0

диапазоне энергий возбуждения атомов магния создаются условия для возникновения КВС. Показано, что в Mg_2 возможно образование конденсата возбужденных состояний при любых, даже сколь угодно малых, внешних полях возбуждений в оптическом диапазоне энергий. При этом чем меньше интенсивность, тем больше время жизни и меньше потенциальная яма для КВС в Mg_2 . Налицо конкуренция между глубиной потенциальной ямы для КВС и временем его существования. Наиболее устойчивые возбуждения в Mg_2 реализуются при расстояниях между атомами порядка 9 боровских радиусов, в Be_2 — при 4 боровских радиусах. Конденсат возбужденных состояний в Mg_2 более стабилен, чем в Be_2 , как по временам жизни, так и по глубине потенциальных ям.

Работа выполнена при поддержке фонда некоммерческих программ «Династия» и Международного центра фундаментальной физики в Москве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Манькин, М. И. Ожован, П. П. Полуэктов, ДАН СССР **260**, 1096 (1981).
2. Э. А. Манькин, М. И. Ожован, П. П. Полуэктов, ЖЭТФ **84**, 442 (1983).
3. Э. А. Манькин, М. И. Ожован, П. П. Полуэктов, Хим. физика **18**, 87 (1999).
4. L. Holmlid, Phys. Rev. A **63**, 13817 (2000).
5. Г. Э. Норман, Письма в ЖЭТФ **73**, 13 (2001).
6. В. И. Ярыгин, В. Н. Сидельников, И. И. Касиков, В. С. Миронов, С. М. Тулин, Письма в ЖЭТФ **77**, 330 (2003).
7. L. Holmlid and E. A. Manukin, ЖЭТФ **111**, 1601 (1997).
8. Г. Э. Норман, Хим. физика **18**, 78 (1999).
9. R. Svensson and L. Holmlid, Phys. Rev. Lett. **83**, 1739 (1999).
10. А. Янавичус, В. Шучуров, Литовский физ. сб. **8**, 47 (1968).
11. А. В. Попов, Опт. и спектр. **93**, 5 (2002).