

# Конденсация кластеров бериллия

© А.В. Попов

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,  
656038 Барнаул, Россия

E-mail: Popov.Barnaul@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 мая 2007 г.)

Предложена оригинальная методика описания конденсации кластеров в ситуации, когда взаимодействие с окружающими кластерами мало, но пренебречь им нельзя. На примере кластеров бериллия продемонстрирована работоспособность предложенного метода. Показано, что чем больше атомов бериллия в кластере, тем он стабильнее.

PACS: 36.20.Kd, 36.40.Cg, 36.40.Qv, 61.46.+w

## 1. Введение

Для изготовления тонких пленок, для получения новых материалов, особенно таких, в которых кластеры внедрения образуют наноструктуры в исходной матрице, часто используют кластерные пучки [1,2]. Формирование пучков кластеров удобно как в отношении генерации, так и для их применения. Удобство обеспечивается высокой скоростью генерации и доставки кластеров в место, где они используются. Высокие скорости здесь важны, поскольку кластеры обладают высокой химической активностью, а цепь процессов является сложной и неравновесной. Следовательно, выходные параметры кластерных пучков сильно зависят от процессов, протекающих при генерации и доставке, и могут быть существенно улучшены при изменении методики или даже самого режима кластерной генерации.

Кластеры по своим физико-химическим свойствам занимают промежуточное положение между атомами и молекулами с одной стороны и конденсированным веществом с другой. Эволюция кластеров ведет к образованию либо газовой, либо конденсированной фазы, проходя ряд метастабильных возбуждений. Поэтому исследование промежуточных состояний имеет важное фундаментальное и прикладное значение для генерации кластерных пучков. При этом наиболее полное и глубокое понимание процессов, проходящих при переходе из одного промежуточного состояния в другое, может быть достигнуто, на наш взгляд, лишь на основе такой *ab initio* теории, которая позволила бы в рамках единой схемы рассчитать большую совокупность различных свойств материала, достаточно надежно подтвержденных экспериментом. Расчеты здесь важны и потому, что многие величины гораздо легче вычислить, чем измерить. С их помощью на основе такой *ab initio* теории уже сегодня можно получить весьма полное представление о свойствах еще не синтезированного вещества. Достаточно точный количественный расчет важен еще и потому, что явления и процессы, происходящие в кластерных пучках, определяются большим количеством конкурирующих факторов, не позволяющих ограничиться качественными соображениями. При этом

возникает вопрос о выборе метода расчета, его физической и математической точности.

В настоящее время проходят апробацию методы расчета физико-химических свойств вещества, основанные на многочастичной теории возмущений [3]. Из них GW-приближение дает вполне надежное описание электронной структуры для многих материалов, включая кластеры [4]. Однако трудоемкая реализация этих методов остается основным сдерживающим фактором их широкого применения.

Теорема Хоэнберга–Кона [5] позволила обосновать теорию функционала электронной плотности для точного описания свойств основного состояния системы взаимодействующих частиц. На основе этой теории были разработаны несложные в реализации методы расчета электронной структуры различных материалов. Возникающие здесь трудности определяются в основном тем, что вид точного функционала неизвестен.

На наш взгляд, наиболее последовательным приближенным методом расчета энергетической структуры электронов в атомах, молекулах и кластерах является метод Хартри–Фока. В нем четко сформулированы все сделанные приближения и, по крайней мере в принципе, ясно, что надо сделать, чтобы выйти за рамки использованного подхода и получать все более и более точные результаты. В рамках этого метода удается весьма удовлетворительно описывать свойства как основного состояния, так и возбуждений [6]. Полученные при этом волновые функции могут быть полезны для генерации многочастичного базиса, обеспечивающего еще более точное описание возбужденных состояний. Однако вычисление и использование здесь функций Хартри–Фока в качестве полной системы связано с большими техническими трудностями, поскольку структура одноэлектронного оператора Хартри–Фока такова, что при решении задачи на собственные значения энергии его спектр включает бесконечный набор дискретных состояний и континуум. Отсутствие критериев, позволяющих ограничить набор дискретных состояний и учесть вклад сплошного спектра, является основным источником погрешности вычислений. Рассмотрим способы преодоления этих трудностей.

Введение виртуальных орбиталей штурмовского типа [7] позволяет исключить интегрирование по сплошному спектру и оценить остаток ряда при суммировании по дискретным состояниям. Однако чаще используются стандартные расчеты спектра кластера в кристалле с постоянной решеткой настолько большой, что рассматриваемый кластер можно считать не взаимодействующим с кластерами, расположенными в других ячейках кристаллической решетки. Такой подход, применяемый и для описания квазичастичных возбуждений [8], является, на наш взгляд, более последовательным, поскольку учитывает вклад сплошного спектра и не требует введения виртуальных орбиталей. Большой объем численных расчетов является основным препятствием для широкой эксплуатации этого подхода.

Оказывается, объем указанных трудоемких расчетов можно сократить, если воспользоваться свойством слабой зависимости спектра и волновых функций от волнового вектора для решеток с большими значениями постоянной решетки. Рассмотрим один из способов реализации этой идеи в схеме Рутана. Функции гауссового типа будем использовать в качестве базисных функций.

## 2. Матричные элементы оператора Фока для кластера в ячейке

Полную энергию электронов кластера в ячейке представим в виде суммы

$$E_T = E_K + E_N + E_E + E_C + E_X, \quad (1)$$

содержащей кинетическую энергию электронов

$$E_K = \sum_{i,\mathbf{k}}^{occ} \int_{\Omega} \Psi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2)$$

потенциальную энергию кулоновского электрон-ядерного взаимодействия

$$E_N = - \sum_{i,\mathbf{k}}^{occ} \int_{\Omega} \Psi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \sum_p \frac{Z_p e^2}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{r} + \mathbf{a}_i|} \Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (3)$$

потенциальную энергию кулоновского взаимодействия электронов

$$E_E = \sum_{i,\mathbf{k}}^{occ} \int_{\Omega} \Psi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \int_{\Omega'} \sum_p \frac{\rho(\mathbf{r}') e^2}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{r} + \mathbf{r}'|} d^3r' d^3r, \quad (4)$$

потенциальную энергию кулоновского взаимодействия ядер

$$E_C = \frac{1}{2} \sum_{i,j,p} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{a}_i + \mathbf{a}_j|} \quad (5)$$

и энергию обменного взаимодействия электронов

$$E_X = e^2 \sum_{i,\mathbf{k}}^{occ} \sum_{i',\mathbf{k}'}^{occ} \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \Psi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \Psi_{i'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \Psi_{i'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \times G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3r' d^3r. \quad (6)$$

Здесь

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = - \sum_p \frac{\exp\{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}_p\}}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{r} + \mathbf{r}'|} = - \frac{4\pi}{\Omega} \sum_p \frac{\exp\{i(K_p + \mathbf{k} - \mathbf{k}')(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\}}{|\mathbf{K}_p + \mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \quad (7)$$

— решеточная функция Грина уравнения Лапласа,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i,\mathbf{k}}^{occ} |\Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (8)$$

— электронная плотность в ячейке, представляющая собой сумму квадратов волновых функций по всем занятым состояниям с номерами  $i$  и волновыми векторами  $\mathbf{k}$ . Волновую функцию в ячейке разложим по полному набору функций  $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$

$$\Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{j,n} C_{ij} (\mathbf{S}^{-1/2})_{jn} \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (9)$$

с матрицей интегралов перекрытия  $\mathbf{S}$ , отличной от единичной, если функции  $\varphi_n(\mathbf{r})$  не ортонормированы. В качестве  $\varphi_n(\mathbf{r})$  выберем функции гауссового типа [9,10]. Для состояний  $s$ -симметрии представим их в виде суммы по  $\mathbf{R}_p$ -векторам прямой решетки при больших  $\alpha_n$

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \left( \frac{2\alpha_n}{\pi} \right)^{3/4} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \times \sum_p \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{R}_p - \alpha_n |\mathbf{R}_p - \mathbf{r} + \mathbf{a}_n|^2\}, \quad \alpha_n \geq \alpha_0, \quad (10)$$

и в виде суммы по  $\mathbf{K}_p$ -векторам обратной решетки при малых  $\alpha_n$

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \left( \frac{2\pi}{\alpha_n \Omega^2} \right)^{3/4} \times \sum_p \exp\left\{ i(\mathbf{K}_p + \mathbf{k})(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n) - \frac{|\mathbf{K}_p + \mathbf{k}|^2}{4\alpha_n} \right\}, \quad \alpha_n \leq \alpha_0. \quad (11)$$

Здесь  $\mathbf{a}_n$  — вектор, указывающий положение атома в ячейке объемом  $\Omega$ . Отметим, что построенная функция (10) удовлетворяет теореме Блоха, а представление (11) есть результат преобразования функции (10) к сумме по векторам обратной решетки. Важно, что функции  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -, ... симметрии легко получить через функции  $s$ -симметрии (10) и (11) дифференцированием по компонентам вектора  $\mathbf{a}_n$ . Эта идея лежит в основе аналитических вычислений и матричных элементов. Имея это в виду, будем далее акцентировать внимание лишь на получении матричных элементов  $s$ -симметрии.

Чтобы улучшить сходимость по решетке в (5), воспользуемся стандартным методом Эвальда. Результат представим в виде

$$E_C = e^2 \sum_{i,j} Z_i Z_j \left\{ \sum_p \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} |\mathbf{R}_p - \mathbf{a}_i + \mathbf{a}_j|)}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{a}_i + \mathbf{a}_j|} + \frac{4\pi}{\Omega} \left[ \sum_{p \neq 0} \frac{1}{K_p^2} \exp \left( i \mathbf{K}_p (\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j) - \frac{K_p^2}{4\alpha_0} \right) - \frac{1}{4\alpha_0} \right] \right\}, \quad (12)$$

где  $\operatorname{erfc}(x)$  — дополнительная функция ошибок аргумента  $x$ ,

$$\alpha_0 = \frac{K_{\max}}{2R_{\max}} \quad (13)$$

— параметр, выбираемый исходя из условия одинаково быстрой сходимости в (12) как суммы по  $\mathbf{R}_p$ -векторам прямой решетки до  $R_{\max}$ , так и суммы по  $\mathbf{K}_p$ -векторам обратной решетки до  $K_{\max}$ .

Чтобы описать основное состояние кластеров в решетке, воспользуемся выражением (1) для полной энергии электронов в ячейке. Необходимым условием существования минимума функционала полной энергии является обращение в нуль его первой вариации. В схеме Рутана решение этой задачи сводится к отысканию вариационных коэффициентов  $C_{ij}$ , входящих в (9).

Итерационный поиск самосогласованного решения алгебраической проблемы на собственные значения может быть существенно ускорен, если определять вариационные коэффициенты  $C_{ij}$ , усредненные по всем значениям волнового вектора  $\mathbf{k}$  в зоне Бриллюэна. Заметим, что такое усреднение можно выполнить еще в (1) при вычислении сумм по  $\mathbf{k}$  (интегралов по  $\mathbf{k}$  в случае квазинепрерывного распределения состояний по волновым векторам), опираясь на теорему о среднем. Погрешность полученного результата, связанная с усреднением, будет тем меньше, чем уже  $\mathbf{k}$ -полосы, т. е. слабее зависимость волновых функций от волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Предположение о том, что волновые функции, а значит, и вариационные коэффициенты  $C_{ij}$  слабо зависят от  $\mathbf{k}$ , вполне оправдано для остовных состояний. Оно приемлемо и для достаточно узких полностью заполненных зон. Ошибка, вносимая от замены интеграла по занятым состояниям  $\mathbf{k}$  на интеграл по всей зоне Бриллюэна, может быть значительно уменьшена, если выбрать ячейку решетки еще больших размеров, чтобы уменьшить размеры зоны Бриллюэна и при этом сделать энергетические полосы еще более узкими.

Чтобы решить спектральную задачу и найти средние по зоне Бриллюэна вариационные коэффициенты  $C_{ij}$ , рассмотрим выражение (1) для полной энергии. Используя (9), выполним суммирование в (2)–(4) и (6) по всем значениям волнового вектора  $\mathbf{k}$  (интегрирование по зоне Бриллюэна) для каждой энергетической полосы, по предположению полностью занятой электронами. Затем применим вариационный принцип. Получим систему алгебраических уравнений для вычисления средних по

зоне Бриллюэна вариационных коэффициентов  $C_{ij}$ . Чтобы решить полученную систему уравнений, необходимо в явном виде вычислить матричные элементы. Для состояний  $s$ -симметрии матричный элемент интегралов перекрывания

$$S_{12} \equiv \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) d^3 r d^3 k = \left( \frac{2\sqrt{\alpha_1 \alpha_2}}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} |\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|^2 \right), \quad (14)$$

матричный элемент оператора кинетической энергии

$$K_{12} \equiv \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \varphi_2(\mathbf{r}) d^3 r d^3 k = \frac{\hbar^2}{2m} S_{12} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \left( 6 - \frac{4\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} |\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|^2 \right), \quad (15)$$

матричный элемент электрон-ядерного взаимодействия

$$N_{12} \equiv -e^2 \sum_{i,p} Z_i \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) \frac{d^3 r d^3 k}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{r} + \mathbf{a}_i|} - e^2 S_{12} \sum_i Z_i G^{(2)}(\alpha_1 + \alpha_2). \quad (16)$$

Здесь

$$G^{(2)}(\alpha) = \frac{4\pi}{\Omega} \times \left[ \sum_{p \neq 0} \frac{1}{K_p^2} \exp \left( i \mathbf{K}_p \mathbf{R} - \frac{K_p^2}{4\alpha} \right) - \frac{1}{4\alpha} \right], \quad \alpha \leq \alpha_0, \quad (17)$$

$$G^{(2)}(\alpha) = G^{(2)}(\alpha_0) + G^{(1)}(\alpha_0) - G^{(1)}(\alpha), \quad \alpha \geq \alpha_0, \quad (18)$$

$$G^{(1)}(\alpha) \equiv \sum_p \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} |\mathbf{R}_p + \mathbf{R}|)}{|\mathbf{R}_p + \mathbf{R}|}, \quad (19)$$

$$\mathbf{R} \equiv \frac{\alpha_1 \mathbf{a}_1 + \alpha_2 \mathbf{a}_2}{\alpha_1 + \alpha_2} - \mathbf{a}_i. \quad (20)$$

Матричный элемент кулоновского электрон-электронно-го взаимодействия  $s$ -симметрии представим в виде

$$E_{1234} \equiv e^2 \sum_p \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) \varphi_3^*(\mathbf{r}') \varphi_4(\mathbf{r}') \frac{d^3 r' d^3 r d^3 k' d^3 k}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{r} + \mathbf{r}'|} = e^2 S_{12} S_{34} G^{(2)}(\beta), \quad (21)$$

где  $G^{(2)}(\beta)$  вычисляется по тем же формулам, что и суммы Эвальда (17)–(19), но при

$$\mathbf{R} \equiv \frac{\alpha_1 \mathbf{a}_1 + \alpha_2 \mathbf{a}_2}{\alpha_1 + \alpha_2} - \frac{\alpha_3 \mathbf{a}_3 + \alpha_4 \mathbf{a}_4}{\alpha_3 + \alpha_4}, \quad (22)$$

$$\beta \equiv \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)(\alpha_3 + \alpha_4)}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4}. \quad (23)$$

Матричный элемент обменной энергии, вычисленный на функциях  $s$ -симметрии,

$$\begin{aligned} X_{1234} &\equiv e^2 \\ &\times \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r}')\varphi_3^*(\mathbf{r})\varphi_4(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')d^3r'd^3rd^3k'd^3k \\ &= e^2 \left( \frac{\pi^2}{(\alpha_1 + \alpha_4)(\alpha_2 + \alpha_3)} \right)^{3/2} \\ &\times \exp \left( -\frac{\alpha_{14}\alpha_{23}}{\alpha_{14} + \alpha_{23}} |\mathbf{a}_{14} - \mathbf{a}_{23}|^2 \right) G^{(3)}(\alpha_{14} + \alpha_{23}) \quad (24) \end{aligned}$$

содержит множитель  $G^{(3)}(\alpha_{14} + \alpha_{23})$ , обладающий удовлетворительной сходимостью суммы по  $\mathbf{R}_p$ -векторам прямой решетки для больших значений  $(\alpha_{14} + \alpha_{23}) \geq \alpha_0$  и удовлетворительной сходимостью по  $\mathbf{K}_p$ -векторам обратной решетки для малых значений  $(\alpha_{14} + \alpha_{23}) \leq \alpha_0$ :

$$\begin{aligned} G^{(3)}(\alpha) &= \sum_p \exp(-\alpha|\mathbf{R}_p - \mathbf{A}|^2) \\ &\times \frac{\text{erf}(\sqrt{\beta}|\mathbf{R}_p\gamma + \mathbf{B}|)}{|\mathbf{R}_p\gamma + \mathbf{B}|} \quad \text{при } \alpha \geq \alpha_0, \quad (25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G^{(3)}(\alpha) &= \frac{1}{\Omega} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2} \sum_p \exp \left( i\mathbf{K}_p\mathbf{A} - \frac{K_p^2}{4\alpha} \right) \\ &\times \text{erf} \left( \sqrt{\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta}} D_p \right) \frac{1}{D_p} \quad \text{при } \alpha \leq \alpha_0. \quad (26) \end{aligned}$$

Здесь использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \alpha_{14} &\equiv \frac{\alpha_1\alpha_4}{\alpha_1 + \alpha_4}; \quad \alpha_{23} \equiv \frac{\alpha_2\alpha_3}{\alpha_2 + \alpha_3}; \quad \alpha \equiv \alpha_{14} + \alpha_{23}; \\ \beta &\equiv \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)(\alpha_3 + \alpha_4)}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4}; \quad \gamma \equiv \frac{\alpha_4}{\alpha_1 + \alpha_4} - \frac{\alpha_3}{\alpha_2 + \alpha_3}; \\ \mathbf{A} &\equiv \frac{\alpha_{14}\mathbf{a}_{14} + \alpha_{23}\mathbf{a}_{23}}{\alpha_{14} + \alpha_{23}}; \quad \mathbf{a}_{14} = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_4; \quad \mathbf{a}_{23} = \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3; \\ \mathbf{B} &\equiv \frac{\alpha_1\mathbf{a}_1 + \alpha_4\mathbf{a}_4}{\alpha_1 + \alpha_4} - \frac{\alpha_2\mathbf{a}_2 + \alpha_3\mathbf{a}_3}{\alpha_2 + \alpha_3}; \\ \mathbf{D}_p &= \mathbf{B} + \gamma\mathbf{A} + i\mathbf{K}_p \frac{\gamma}{2\alpha}. \quad (27) \end{aligned}$$

Выражение для полной энергии кластера в ячейке представим через определенные выше матричные элементы

$$E_T = \sum_{n,m} (K_{nm} + N_{nm} + F_{nm})U_{nm} + E_c, \quad (28)$$

где

$$U_{nm} = \sum_l \sum_{i,j}^{occ} C_{ki}C_{kj}(\mathbf{S}^{-1/2})_{in}(\mathbf{S}^{-1/2})_{jm}, \quad (29)$$

$$F_{nm} = K_{nm} + N_{nm} + \sum_{i,j} (2E_{nmi j} - X_{nimj})U_{ij}. \quad (30)$$

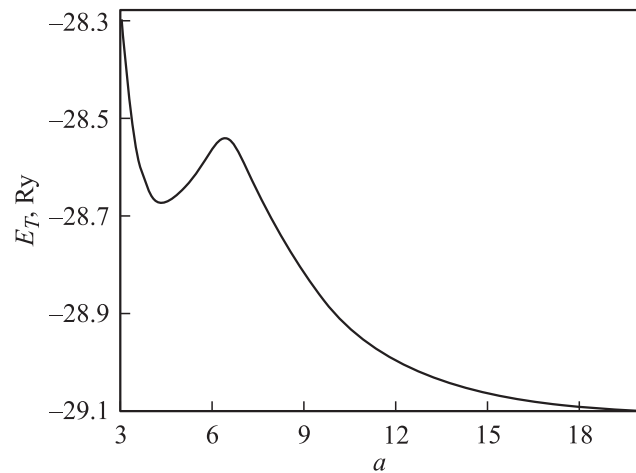
Матричные элементы (29), (30) необходимы и для самосогласованного поиска решений алгебраической проблемы на собственные значения

$$\mathbf{FC} = \mathbf{ESC}, \quad (31)$$

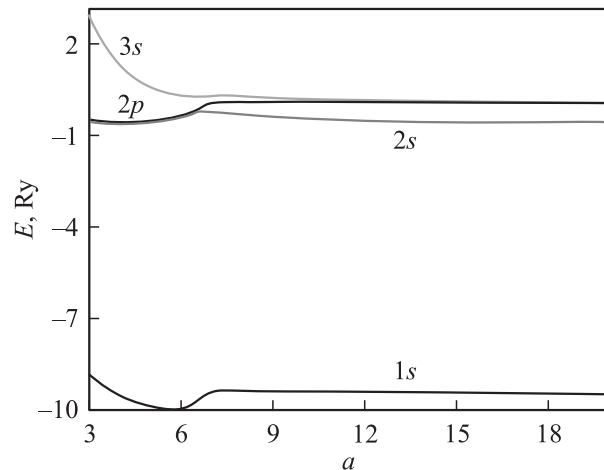
где  $\mathbf{E}$  — диагональная матрица собственных значений,  $\mathbf{C}$  — собственные векторы,  $\mathbf{F}$  — матрица с элементами (30),  $\mathbf{S}$  — матрица интегралов перекрытия с элементами (14).

### 3. Результаты расчета и обсуждение

Чтобы выяснить, насколько оправданным является описанное выше приближение, и исследовать область его применимости, был выбран бериллий — один из простейших элементов Периодической системы. Известно, что бериллий в кристаллическом состоянии имеет гекса-



**Рис. 1.** Полная энергия  $E_T$  (в Ry) для электронов бериллия как функция параметра ГПУ-решетки  $a$  (в боровских радиусах).



**Рис. 2.** Энергетические уровни энергии  $E$  (в Ry) для электронов бериллия как функция параметра ГПУ-решетки  $a$  (в боровских радиусах).

гональную плотноупакованную (ГПУ) кристаллическую решетку с отношением параметров  $c/a = 1.567$ . Именно поэтому все расчеты были выполнены для ГПУ-бериллия. Параметр  $a$  мы меняли от 20 до 3 боровских радиусов. При этом  $c = 1.567a$ . Результаты вычислений, представленные на рис. 1, показывают, что полная энергия электронной системы ГПУ-бериллия имеет минимум при значении  $a = 4.32$  боровских радиусов. Отметим, что это значение лежит в пределах разброса экспериментальных данных, полученных разными авторами. На рис. 2 приведены энергетические состояния электронов симметрии  $1s, 2s, 2p, 3s$  в ГПУ-бериллии. Наименшие по энергии состояния  $1s$ - и  $2s$ -симметрии заполнены электронами. Вышележащие состояния  $2p$ - и  $3s$ -симметрии свободны от электронов в основном состоянии при всех значениях параметра  $a$  в интервале от 3 до 20 боровских радиусов. Прочие не заполненные электронами состояния не приведены на рис. 2, чтобы не загромождать его. Результаты расчета показывают, что при уменьшении значения  $a$  начиная с семи боровских радиусов наблюдается  $s-p$ -гибридизация состояний. Именно при столь малых значениях  $a$  используемое в расчетах приближение „средней  $k$ -зоны“ может оказаться неоправданным для бериллия. Согласие вычисленного значения  $a$  — постоянной ГПУ-решетки — с экспериментом мы объ-

ясняем тем, что полная энергия, по минимуму которой было определено это значение, является интегральной характеристикой.

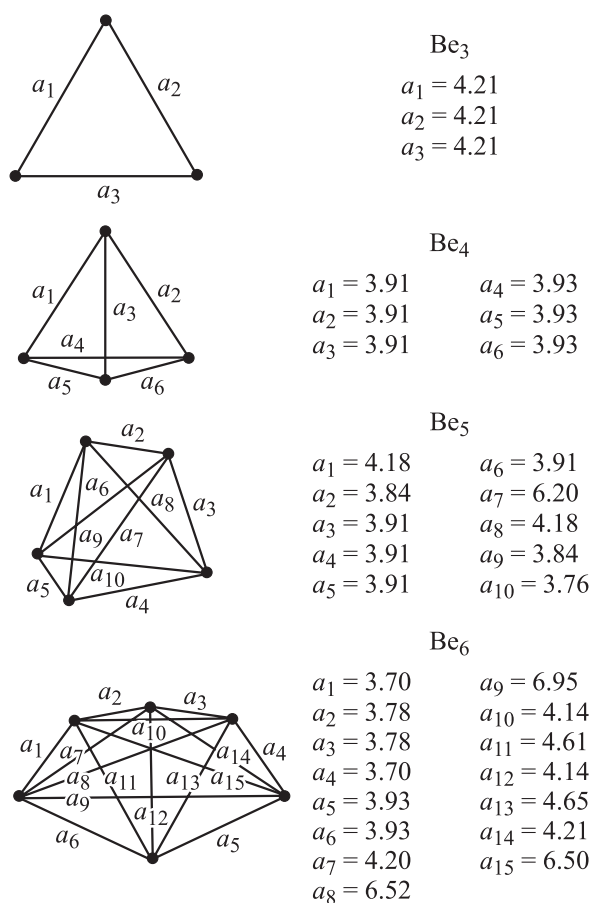
Кластер	$E_T, \text{Ry}$
$\text{Be}_1$	-29.14
$\text{Be}_2$	-29.01
$\text{Be}_3$	-29.13
$\text{Be}_4$	-29.17
$\text{Be}_5$	-29.18
$\text{Be}_6$	-29.19

яняем тем, что полная энергия, по минимуму которой было определено это значение, является интегральной характеристикой.

Наличие высокого потенциального барьера порядка  $0.15 \text{ Ry}$  при значении параметра  $a$  ГПУ-решетки вблизи семи боровских радиусов (рис. 1) показывает, что переход из газовой фазы напрямую в кристаллическую фазу (либо обратно) весьма затруднен. Более выгоден по энергии и, скорее всего, реализуется на практике переход через ряд возбужденных метастабильных состояний с образованием многоатомных кластеров. На это указывают расчеты полной энергии равновесных конфигураций кластеров в решетке ГПУ с параметром настолько большим, что взаимодействием между кластерами можно пренебречь. Для этого достаточно взять  $a = 20$  боровским радиусам. Полные энергии малых кластеров бериллия в расчете на один атом приведены в таблице. Оказывается, что существование  $\text{Be}_2$  энергетически невыгодно. Существование  $\text{Be}_3$  также невозможно, хотя энергия этого кластера в расчете на один атом существенно ближе к энергии изолированного атома  $\text{Be}_1$ .  $\text{Be}_4, \text{Be}_5, \text{Be}_6$  устойчивы. Возможно, что через образование таких и, быть может, еще более тяжелых кластеров происходит кристаллизация. В таблице приведены энергии для наиболее стабильных структур из всех обнаруженных нами, т. е. обладающих наименьшими значениями полной энергии. Равновесные структуры кластеров  $\text{Be}_3, \text{Be}_4, \text{Be}_5, \text{Be}_6$  изображены на рис. 3. Примечательно, что чем больше атомов в кластере, тем большим числом метастабильных состояний он обладает.

#### 4. Заключение

На примере бериллия показана работоспособность метода расчета энергетической структуры электронов кластера в ситуации, когда взаимодействие с окружающими кластерами мало, но пренебречь им нельзя. Обнаружено, что спектр электронов в бериллии претерпевает незначительные изменения вплоть до расстояний между атомами порядка семи боровских радиусов (как в газе очень большой плотности). Предложенный метод может быть полезен для описания электронной структуры плазменных кристаллов [11].



**Рис. 3.** Равновесные структуры малых кластеров бериллия. Расстояния между атомами даны в боровских радиусах.

## Список литературы

- [1] Б.М. Смирнов. УФН **173**, 609 (2003); УФН **177**, 369 (2007).
- [2] А.С. Внуков, Д.И. Давлятшин, С.Б. Осин. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия **44**, 172 (2003).
- [3] A. Schindlmayr. Cond-mat/0206510v1 26 Jun 2002.
- [4] S. Ishii, K. Ohno, Y. Kamazoe, S.G. Louie. Phys. Rev. B **65**, 245 109 (2002).
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [6] В.Н. Глушков. Опт. и спектр. **91**, 213 (2001).
- [7] П.Ф. Груздев, Г.С. Соловьева, А.И. Шерстюк. Изв. вузов. Физика **33**, 73 (1990).
- [8] M. Yu, S.E. Ulloa, D.A. Drabold. Phys. Rev. B **61**, 2626 (2000).
- [9] S. Huzinaga. J. Chem. Phys. **42**, 1293 (1965).
- [10] A.J.H. Wachters. J. Chem. Phys. **52**, 1033 (1970).
- [11] Л.А. Луизова, А.Д. Хахаев. Проблемы и перспективы исследования упорядоченных структур в плазме. ПетрГУ, Петрозаводск (2002). С. 1–32.